

Nanostrukturierte Fullerenschichten für organische Bauelemente

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden

von

Dipl.-Ing. (FH) Denny Deutsch
geboren am 22. Januar 1978 in Sangerhausen

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Waldfried Plieth (TU Dresden)
Prof. Dr. rer. nat. habil. Lothar Dunsch (IFW Dresden)
Prof. Dr. rer. nat. habil. Jürgen Schmelzer (HTW Dresden)

Eingereicht am: 05. Juni 2007

Tag der Verteidigung: 19. März 2008

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielstellung	1
1.1	Elektronische Bauelemente auf der Basis organischer Materialien	1
1.2	Fullerene	3
1.3	Zielstellung	4
2	Erkenntnisstand	7
2.1	Die geometrischen, elektronischen und Schwingungseigenschaften des Fullerens C_{60}	7
2.1.1	Die chemische und geometrische Struktur des C_{60}	7
2.1.2	Die elektronische Struktur des C_{60}	8
2.1.3	Physikalische Eigenschaften des C_{60}	9
2.1.4	Die Schwingungsspektren des C_{60} in unterschiedlichen Ladungszuständen	9
2.2	Dotierte Fullerene	10
2.3	Das elektrochemische Verhalten von C_{60} in Lösung und C_{60} -Schichten .	11
2.3.1	Elektrochemische Nanostrukturierung von C_{60} -Schichten in wässrigen Lösungen	12
2.4	Potentielle Anwendungen der Fullerene	14
2.5	Ionische Flüssigkeiten	15
2.6	Organische Halbleiter	16
2.6.1	Organische Feldeffekttransistoren	19
2.6.2	Transistoren auf Fullerenbasis	22
3	Herstellung und Charakterisierung geordneter Fullerschichten	25
3.1	Herstellung von C_{60} -Schichten auf HOPG	25
3.1.1	Der Einfluss der Substrattemperatur auf die Topographie der C_{60} -Schichten auf HOPG	26

3.1.2	Einfluss der Substratqualität auf die Topographie der C ₆₀ -Schichten auf HOPG	28
3.1.3	Herstellung von C ₆₀ -Schichten auf HOPG mit unterschiedlicher Schichtdicke	30
3.2	Herstellung geordneter C ₆₀ -Schichten auf Glimmer	32
3.2.1	Der Einfluss von Substrattemperatur und -dicke auf die Topographie von C ₆₀ -Schichten auf Glimmer	33
3.2.2	Der Einfluss der Bedampfungsgeschwindigkeit auf die Topographie von C ₆₀ -Schichten auf Glimmer	36
3.2.3	Herstellung geordneter C ₆₀ -Schichten auf Glimmer mit Goldkontakten	37
3.3	Herstellung geordneter C ₆₀ -Schichten auf Silizium	38
3.4	Zusammenfassung der Herstellung geordneter C ₆₀ -Schichten	40
4	Elektrochemische Nanostrukturierung von C₆₀-Schichten in wässriger Lösung	43
4.1	Spektroskopische Analyse der reduzierten C ₆₀ -Schichten	45
4.2	Der Mechanismus der elektrochemischen Reduktion von C ₆₀ -Schichten in wässriger Lösung	49
5	Elektrochemische Nanostrukturierung von C₆₀-Schichten in ionischen Flüssigkeiten	51
5.1	Elektrochemische Nanostrukturierung von C ₆₀ -Schichten in ionischen Flüssigkeiten der Zusammensetzung BMIM ⁺ X ⁻	52
5.1.1	Das elektrochemische Verhalten von C ₆₀ -Schichten in BMIMBF ₄ .	52
5.1.2	Das elektrochemische Verhalten von C ₆₀ -Schichten in BMIMCF ₃ SO ₃	54
5.1.3	Das elektrochemische Verhalten von C ₆₀ -Schichten in BMIMTf ₂ N	56
5.2	Elektrochemische Nanostrukturierung von C ₆₀ -Schichten in ionischen Flüssigkeiten der Zusammensetzung A ⁺ Tf ₂ N ⁻	58
5.2.1	Das elektrochemische Verhalten von C ₆₀ -Schichten in EMMIMTf ₂ N	59
5.2.2	Das elektrochemische Verhalten von C ₆₀ -Schichten in BMPyTf ₂ N	62
5.2.3	Das elektrochemische Verhalten von C ₆₀ -Schichten in TESTf ₂ N .	64
5.3	Rasterkraftmikroskopische Analyse der Topographie von C ₆₀ -Schichten nach der elektrochemischen Nanostrukturierung in ionischen Flüssigkeiten	66

5.3.1	Topographie der C ₆₀ -Schichten nach der Reduktion in BMIMBF ₄	66
5.3.2	Topographie der C ₆₀ -Schichten nach der Reduktion in den weiteren ionischen Flüssigkeiten	68
5.4	Der Einfluss von Alkalimetallionen in der Lösung auf die Nanostrukturierung von C ₆₀ -Schichten	71
5.4.1	Das elektrochemische Verhalten von C ₆₀ -Schichten in ionischen Flüssigkeiten unter Zugabe von Kaliumsalzen	71
5.4.2	Das elektrochemische Verhalten von C ₆₀ -Schichten in ionischen Flüssigkeiten unter Lithiumzugabe	74
5.5	Zusammenfassung des elektrochemischen Verhaltens und der Schichttopographie von C ₆₀ -Schichten in ionischen Flüssigkeiten	77
5.6	Spektroskopische Analyse der C ₆₀ -Schichten nach der Reduktion in ionischen Flüssigkeiten	79
5.6.1	Infrarotspektroskopische Analyse der C ₆₀ -Schichten nach der Reduktion in ionischen Flüssigkeiten mit BMIM ⁺ -Kation	79
5.6.2	Ramanspektroskopische Analyse der C ₆₀ -Schichten nach der Reduktion in ionischen Flüssigkeiten mit BMIM ⁺ -Kation	87
5.7	Spektroskopische Analyse der C ₆₀ -Schichten nach Reduktion in ionischen Flüssigkeiten mit Tf ₂ N ⁻ -Anion	91
5.7.1	Spektroskopische Analyse der C ₆₀ -Schichten nach Reduktion in BMPyTf ₂ N	91
5.7.2	Spektroskopische Analyse der C ₆₀ -Schichten nach Reduktion in TESTf ₂ N	95
5.8	In situ Raman-Spektroelektrochemie an C ₆₀ -Schichten in ionischen Flüssigkeiten	99
5.8.1	In situ Raman-Spektroelektrochemie an C ₆₀ -Schichten in BMIMTf ₂ N	99
5.8.2	In situ Raman-Spektroelektrochemie an C ₆₀ -Schichten in ionischen Flüssigkeiten unter Lithiumzugabe	103
5.9	Reaktionsmechanismus der elektrochemischen Reduktion von C ₆₀ -Schichten in ionischen Flüssigkeiten	107
6	C₆₀-Feldeffekt-Transistoren	113
6.1	Haftvermittler für C ₆₀ -Schichten auf Glimmer	113
6.1.1	Triton X-100 als Haftvermittler für C ₆₀ -Schichten auf Glimmer . .	115
6.1.2	TUTS als Haftvermittler für C ₆₀ -Schichten auf Glimmer	116
6.2	C ₆₀ -Feldeffekt-Transistoren auf Glimmersubstraten	119

6.2.1	C ₆₀ -Feldeffekt-Transistoren auf Glimmer mit nanostrukturierten Fullerenschichten	121
6.3	C ₆₀ -Feldeffekt-Transistoren auf Siliziumsubstraten	124
6.3.1	C ₆₀ -Feldeffekt-Transistoren auf Silizium mit 30 nm Gateoxid . . .	124
6.3.2	In situ Charakterisierung von C ₆₀ -Feldeffekt-Transistoren auf Siliziumsubstraten	126
6.3.3	Feldeffekt-Transistoren mit nanostrukturierten C ₆₀ -Schichten auf Siliziumsubstraten	130
6.4	Zusammenfassung der Ergebnisse zu C ₆₀ -Feldeffekt-Transistoren	135
7	Experimentelles	137
7.1	Herstellung geordneter C ₆₀ -Schichten	137
7.1.1	Verwendete Substrate für geordnete C ₆₀ -Schichten	138
7.1.2	Haftvermittler für die Herstellung geordneter C ₆₀ -Schichten . . .	139
7.2	Reinigung ionischer Flüssigkeiten (RTIL)	139
7.3	Elektrochemische Untersuchungen	141
7.3.1	Voltammetrische Verfahren	141
7.3.2	Zyklische Voltammetrie an C ₆₀ -Schichten	142
7.4	Mikroskopische Charakterisierung der Schichttopographie	143
7.4.1	Rastersondenmikroskopie	143
7.5	Schwingungsspektroskopische Analyse geordneter C ₆₀ -Schichten	145
7.5.1	Durchführung der FTIR-Spektroskopie	146
7.5.2	Durchführung der Raman-Spektroskopie	147
7.6	In situ Raman-Spektroelektrochemie an C ₆₀ -Schichten	147
7.7	Herstellung der C ₆₀ -Feldeffekt-Transistoren	149
7.7.1	Herstellung der C ₆₀ -Feldeffekt-Transistoren auf Glimmer	149
7.7.2	Herstellung der C ₆₀ -Feldeffekt-Transistoren auf Silizium	150
7.7.3	Charakterisierung der C ₆₀ -Transistoren	151
8	Zusammenfassung	153
	Literaturverzeichnis	157
	Publikationen	171

Abkürzungen

ν	Streckschwingung
δ	Deformationsschwingung
a	anodisch
A^+, M^+	Kation
AFM	Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy)
as	antisymmetrisch
ASTM	Amerikanische Prüf- und Materialgesellschaft
BMIM	1-Butyl-3-Methylimidazolium
BMPy	1-Butyl-3-Methylpyrrolidinium
c	kathodisch
e^-	Elektron
EMIM	1-Ethyl-3-Methylimidazolium
EMMIM	1-Ethyl-2,3-Dimethylimidazolium
Fc/Fc ⁺	Ferrocen/Ferrocinium
fcc	kubisch flächenzentriertes Gitter (face-centered cubic)
FET	Feldeffekt-Transistor
FT	Fourier-transformiert
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (Highest Occupied Molecular Orbital)
HOPG	hochgeordneter pyrolytischer Graphit (Highly Ordered Pyrolytic Graphite)
IPR	Regel der isolierten Fünfringe (Isolated Pentagon Rule)
IR	Infrarot
IRRAS	Infrarot-Reflexions-Absorptionsspektroskopie
ITO	Indium-Zinn-Oxid
LT	Ladungstransfer
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
M	mol/L
n-	elektronenleitend
OFET	organischer Feldeffekt-Transistor
OLED	organische Leuchtdiode (Organic Light-Emitting Diode)
OTFT	organischer Dünnschichttransistor (Organic Thin Film Transistor)
Ox.	Oxidation
p-	lochleitend
Pc	Phthalocyanin
PCBM	1-(3-Methoxycarbonyl)propyl-1-phenyl-(6,6)-C ₆₁
PET	Polyethylenterephthalat
Py	Pyrrolidinium
Red.	Reduktion
RFID	Radio Frequency Identification

Abkürzungen (Fortsetzung)

RTIL	Ionische Flüssigkeit (Room Temperature Ionic Liquid)
s	symmetrisch
sc	einfach kubisches Gitter (simple cubic)
SPI1 – SPI3	HOPG-Qualitätsstufen von Structure Probe Inc.
STM	Rastertunnelmikroskopie (Scanning Tunneling Microscopy)
TDAE	Tetrakis(dimethylamino)ethen
TES	Triethylsulfonium
Tf ₂ N	Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid
TFT	Dünnschichttransistor (Thin Film Transistor)
TUTS	11-(3-Thienyl)undecyltrichlorosilan
vs.	versus
willk. Einh.	willkürliche Einheiten
X ⁻	Anion
ZYA	HOPG-Qualitätsstufe von GE Advanced Ceramics

Symbole

ΔE_{hh}	Halbwertsbreite [mV]
ϵ	Dielektrizitätskonstante
μ	Ladungsträgerbeweglichkeit [cm ² /Vs]
ν	Potentialvorschub (Scanrate) [mV/s]
a	Gitterkonstante [nm]
C_{ox}	Isolatorkapazität
d_{ox}	Isolatorschichtdicke [nm]
$E_{1/2}$	Halbstufenpotential [mV]
E_a	Elektronenaffinität [eV]
E_p	elektrochemisches Peakpotential [V]
I_D	Drainstrom [A]
I_{on}/I_{off}	On/Off-Verhältnis
i_p	Peakstrom [mA]
L	Transistorkanallänge [μm]
p	Druck [mbar]
Q	Ladung [C]
S	inverser Subthreshold-Anstieg [mV/dec.]
T_c	Übergangstemperatur [K]
T_s	Substrattemperatur [°C]
V_{DS}	Drain-Source-Spannung [V]
V_{GS}	Gate-Source-Spannung [V]
V_{th}	Schwellspannung [V]
W	Transistorkanalbreite [μm]

Kapitel 1

Einleitung und Zielstellung

Seit der Erfindung des Transistors auf Germaniumbasis durch Bardeen, Brattain und Shockley im Jahre 1948 [1] ist dieser zum fundamentalen Bauteil der Elektronik geworden.¹ Das heute bevorzugte Material hierfür ist kristallines Silizium, aber auch andere anorganische Halbleiter wie beispielsweise Galliumarsenid werden industriell verwendet. Die Entwicklung des Feldeffekt-Transistors (FET) 1960 [2] war ein weiterer Schritt zum heutigen „Digitalzeitalter“. Die Herstellung von Feldeffekt-Transistoren auf der Basis von amorphem Silizium [3] ermöglichte den Einsatz auf Glasoberflächen, da die Prozesstemperaturen unterhalb des Glaspunktes von SiO₂ gesenkt werden konnten [4]. Allerdings muss ein deutlicher Abfall der Ladungsträgerbeweglichkeit von 1500 cm²/Vs auf ca. 1 cm²/Vs in Kauf genommen werden. Dies ist für die meisten Anwendungen ausreichend und ermöglicht großflächige Schaltungen, beispielsweise für die Herstellung von Bildschirmen. Die Herstellungskosten sind jedoch sehr hoch. Durch Verwendung organischer Halbleiter anstelle des Siliziums sollen die Probleme der hohen Kosten und der hohen Prozesstemperaturen und damit eingeschränkter Substrate prinzipiell umgangen werden.

1.1 Elektronische Bauelemente auf der Basis organischer Materialien

Shirakawa *et al.* gelang die Entdeckung elektrisch leitfähiger Polymere im Jahre 1977 [5].² Damit war die Grundlage für die „organische Elektronik“ gelegt und die Herstellung leitender und halbleitender organischer Materialien möglich. Nach der Entdeckung des Feldeffektes in Polyacetylen 1983 [6] wurden erste Feldeffekt-Transistoren mit Polythiophen [7] und Polyacetylen [8] beschrieben. Den ersten „vollorganischen FET“ auf flexiblem Polymersubstrat und α -Sexithiophen als aktiver Schicht konnten

¹Bardeen, Brattain und Shockley erhielten hierfür 1956 den Physik-Nobelpreis. Sie wiesen in [1] darauf hin, dass dieses Prinzip ebenso für Silizium funktioniert.

²Für ihre Arbeiten erhielten Shirakawa, McDiarmid und Heeger 2000 den Nobelpreis für Chemie.

Garnier *et al.* [9] 1990 präsentieren, dieser enthielt allerdings noch metallische Kontakte. Allen genannten Substanzen ist gemein, dass sie aus konjugierten Doppelbindungen aufgebaut sind und teilweise ausgedehnte π -Elektronensysteme besitzen. Es können zwei Gruppen von organischen Halbleitern unterschieden werden: Polymere wie Polythiophene, Polyacetylen oder Polyphenylen einerseits und kleine Moleküle und Oligomere wie α -Sexithiophen, Pentacen oder Rubren andererseits. Erstere weisen meist niedrige Ladungsträgerbeweglichkeiten auf, während bei letzteren Beweglichkeiten bis zu $2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ in Schichten (Pentacen, [10]) und $15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ an Einkristallen (Rubren, [11]) beschrieben werden. Dies liegt im Bereich von amorphem und polykristallinem Silizium. Eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit ist für das Erreichen von schnellen Schaltungsvorgängen wünschenswert.

Die elektronischen Eigenschaften sind nicht der Vorteil der organischen Elektronik und eine Verdrängung anorganischer (einkristalliner) Halbleiter steht daher auch nicht im Vordergrund der Forschung. Durch den Einsatz von organischen Materialien sind eine kostengünstigere, einfachere Herstellung und neue Produkte denkbar. Da die Moleküle und Polymere in Lösung gebracht werden können, sind beispielsweise einfache Druckprozesse zur Herstellung integrierter Schaltungen vorstellbar [12, 13]. Die geringere Leistungsfähigkeit solcher organischer Bauelemente kann für bestimmte Anwendungen ausreichend sein, wenn die Produktionskosten deutlich günstiger als für herkömmliche Elektronik sind, wie in Abbildung 1.1 gezeigt.

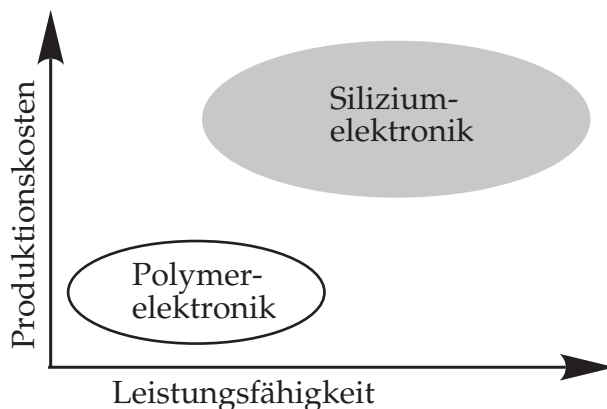


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der Leistungsfähigkeit elektronischer Bauteile gegenüber den Herstellungskosten zum Vergleich zwischen der Silizium- und der Polymerelektronik (nach [14]).

Organische Materialien können in vielen Bereichen der Halbleitertechnik verwendet werden. Ein oft genanntes mögliches Anwendungsgebiet sind RFID-Tags (Radio Frequency Identification). Sie können herkömmliche Barcodes ersetzen und zum Beispiel aus Schaltungen mit organischen Halbleitern auf flexiblen Substraten wie Polymeren bestehen. Sie werden durch ein einstrahlendes elektromagnetisches Feld mit Energie versorgt und geben ihre Information durch induktive Kopplung an den Sender weiter. Erste RFID-Tags auf Pentacen-Basis wurden bereits präsentiert [15].

Bereits heute sind Displays mit organischen Leuchtdioden (Organic Light-Emitting Diode, OLED) von hoher Farbbrillanz erhältlich. Diese werden in Autoradios (Pioneer), Mobiltelefonen (Motorola) oder Digitalkameras (Kodak) verwendet [16]. Auch die Forschung an organischen Solarzellen ist in den letzten Jahren intensiv betrieben worden. Dabei wurden Wirkungsgrade von bis zu 3,5 % erzielt [17]. Damit bleiben sie jedoch deutlich hinter Solarzellen aus polykristallinem Silizium (mehr als 10 % Wirkungsgrad) zurück.

Für eine komplementäre Elektronik mit geringem Stromverbrauch werden sowohl p- als auch n-Typ-Halbleiter benötigt [18]. Als p-leitende Materialien werden Mehrkernaromaten wie Pentacen eingesetzt [19]. Als n-Typ-Halbleiter wird neben Perylenderivaten [20–23] und Phthalocyaninen [24, 25] C₆₀-Buckminsterfulleren verwendet [18, 26, 27].

1.2 Fullerene

Fullerene sind neben Graphit und Diamant die dritte Modifikation des Kohlenstoffs. Sie wurden 1985 erstmals nachgewiesen [28]. Kroto *et al.* detektierten massenspektrometrisch beim Laserbeschuss einer Graphitoberfläche entstandene Kohlenstoffcluster aus 60 bzw. 70 Kohlenstoffatomen von besonderer Stabilität, deren Struktur sich nicht mit Ringstrukturen oder Kohlenstoffketten erklären ließ. Sie schlugen vor, dass es sich hierbei um eine regelmäßige Käfigstruktur aus Fünf- und Sechsecken handle.³ Die Synthese makroskopischer Mengen an Fullerenen erfolgte fünf Jahre später. Krätschmer *et al.* verdampften Graphit im Lichtbogen unter Heliumatmosphäre und konnten aus dem entstandenen Ruß C₆₀ isolieren [29] und dessen Struktur infrarotspektroskopisch nachweisen [30]. Im festen Zustand bilden Fullerene durch van-der-Waals-Kräfte gebundene Molekulkristalle und sind unzerstört sublimierbar. Fullerene sind im Gegensatz zu den anderen Kohlenstoffmodifikationen in vielen Lösungsmitteln löslich [31]. Diese Eigenschaft wird als erstes bei der Trennung des im Krätschmer-Huffmann-Verfahren hergestellten Fullerengemisches genutzt und ist ebenso die Grundlage einer vielfältigen Chemie am Fullerenkäfig [32].

Bereits kurz nach der Zugänglichkeit makroskopischer Mengen von C₆₀ fanden Haddon *et al.* heraus, dass sich die elektronischen Eigenschaften des C₆₀ durch chemische Dotierung mit Alkalimetallen stark ändern lassen [33]. Der elektrische Widerstand dieser Alkalifulleride (M_xC₆₀) nimmt mit zunehmendem Anteil x an Alkalimetall (M) bis zu einem Wert von $x = 3$ stark ab und nimmt dann mit steigendem x bis zu $x = 6$ wieder zu. Stabile Phasen treten hierbei allerdings nur für $x = 0, 1, 3, 4$ und 6 auf. Verbindungen der allgemeinen Formel M₃C₆₀ (M = K, Rb, Cs) zeigen Supraleitung mit Übergangstemperaturen bis zu $T_c = 33$ K.

Nicht nur durch Interkalation von Metallen lassen sich Elektronen auf das Fullerenmolekül übertragen. Durch elektrochemische Reduktion können bis zu sechs Elektronen

³Für die Entdeckung und Beschreibung des C₆₀ erhielten Kroto, Curl und Smalley 1996 den Nobelpreis für Chemie.

auf gelöste C_{60} -Moleküle übertragen werden [34]. Diese sechs einstufigen Elektronentransfers sind in Lösung unter bestimmten Bedingungen vollständig reversibel. Auf eine Elektrodenoberfläche aufgebrachte C_{60} -Schichten verhalten sich jedoch anders. Bei Reduktion im Kontakt mit wässriger Lösung wird nur eine irreversible Reduktionsstufe beobachtet [35–37]. Dabei tritt eine Veränderung der Oberfläche der Fullerschicht auf. Aus großen C_{60} -Bereichen mit molekular flachen Terrassen an der Oberfläche bilden sich Cluster mit 20 – 50 nm Durchmesser. Diese Nanostrukturierung wird der Interkalation von Kaliumionen zugeschrieben [37]. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass der gefundene Kaliumgehalt deutlich geringer als K_1C_{60} ist [38]. Die geflossene Ladung entspricht aber mehr als zwei Elektronen pro Molekül. Der hohe Wasserstoffgehalt [38] in den C_{60} -Schichten kann mit der Interkalation ebenfalls nicht erklärt werden.

Der Einsatz von C_{60} -Fulleren in Feldeffekt-Transistoren wurde erstmals von Haddon *et al.* 1995 gezeigt [39]. Diese polykristallinen C_{60} -Schichten auf n-dotiertem Silizium mit 300 nm SiO_2 als Dielektrikum wiesen eine Ladungsträgerbeweglichkeit (μ) von bis zu $8 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ auf: Der C_{60} -FET arbeitete als n-Kanal- und normally-off-Typ. Haddon stellte ebenfalls C_{70} -FETs her, die eine ähnliche Charakteristik zeigten [40]. Vor allem japanische Arbeitsgruppen versuchen, die Charakteristik des C_{60} -FET zu verbessern [27, 41, 42] und konnten durch langes Ausheizen (24 h) im Vakuum die Ladungsträgerbeweglichkeit auf $0,56 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [27] steigern. Durch Verwendung von Aluminiumoxid als Isolator auf Saphirsubstraten konnten Yamaguchi *et al.* Ladungsträgerbeweglichkeiten bis zu $1,4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ nachweisen [43]. Neben C_{60} und C_{70} wurden weitere leere Fullerene und endohedrale Fullerene untersucht [42, 44–46], die Ladungsträgerbeweglichkeit des C_{60} wird jedoch nicht erreicht.

1.3 Zielstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die erstmalige Herstellung von Feldeffekt-Transistoren mit geordneten und elektrochemisch nanostrukturierten Fullerschichten. Die elektrochemische Nanostrukturierung soll zur Erhöhung der Stabilität der C_{60} -Schichten und zur Variation der Dotierung genutzt werden. Deshalb müssen folgende Probleme geklärt werden:

- Die Prozessbedingungen zur Herstellung geordneter C_{60} -Schichten mittels thermischer Verdampfung sollen hinsichtlich möglichst großer Kristallite optimiert werden, um die Anzahl der Korngrenzen im Transistorkanal zu minimieren. Diese werden als mögliche Ursache für eine geringere Ladungsträgerbeweglichkeit angesehen [46].
- Das elektrochemische Verhalten von Fullerschichten in wässriger Lösung soll hinsichtlich Reversibilität, Ladungsträgerzustände, Nanostrukturierung, Kalium- und Wasserstoffgehalt mittels rasterkraftmikroskopischer, spektroskopischer und spektroelektrochemischer Verfahren aufgeklärt werden.

-
- Die Veränderung des elektrochemischen Verhaltens von C_{60} -Schichten durch Verwendung ionischer Flüssigkeiten (RTIL, Room Temperature Ionic Liquids) anstatt wässriger Lösungen soll hinsichtlich Reversibilität, Nanostrukturierung und der Stabilisierung geladener Zustände untersucht werden.
 - Das Verhalten hochgeordneter Fullerenschichten in Transistorstrukturen unter Einsatz neuer Substrate zur epitaktischen C_{60} -Abscheidung soll untersucht werden.
 - Elektrochemisch nanostrukturierte C_{60} -Schichten sollen hinsichtlich ihrer Transporteigenschaften in Transistorstrukturen auf Siliziumsubstraten charakterisiert werden und die Ergebnisse mit geordneten C_{60} -Transistoren auf Silizium verglichen werden.

Kapitel 2

Erkenntnisstand

2.1 Die geometrischen, elektronischen und Schwingungseigenschaften des Fulleren C_{60}

2.1.1 Die chemische und geometrische Struktur des C_{60}

Fullerene sind aus annelierten Fünf- und Sechsecken von Kohlenstoffatomen zusammengesetzt. Nach dem *Eulerschen Theorem* sind zwölf Fünfecke nötig, um eine geschlossene sphärische Form zu erhalten [47]. Die Kohlenstoffatome sind nahezu sp^2 -hybridisiert, im Buckminsterfulleren C_{60} bilden die dreifach koordinierten C-Atome einen gekappten Ikosaeder. Das kleinste Fulleren ist C_{20} , welches nur aus Fünfecken besteht. Verbindungen mit annelierten Fünfringen treten selten auf. Die durch Fünfecke auftretende Verspannung ist so groß, dass das kleinste stabile Fulleren C_{60} ist. Hier sind alle Fünfringe durch Sechsringe voneinander getrennt. Für leere Fullerene gilt daher die von Kroto [48] eingeführte *Regel der isolierten Fünfringe* (IPR, Isolated Pentagon Rule).¹ Von den möglichen C_{60} -Isomeren gibt es daher nur eines, das die IPR erfüllt. Dies trifft ebenso für C_{70} , C_{72} und C_{74} zu. Ab dem C_{76} -Käfig nimmt die Anzahl an Isomeren zu. Fowler und Monolopoulos stellten diese erstmals zusammen [49]. Stabile IPR-Fullerene werden während des Wachstumsprozesses durch Stone-Wales-Umlagerungen gebildet [49, 50]. Die Bindungsenergie im C_{60} ist um 0,4 bis 0,7 eV kleiner als im Graphit (7,4 eV) [47]. Stabilitätskriterien sind ein möglichst großer HOMO²-LUMO³-Abstand, die Minimierung der Spannungen durch Lokalisierung der Doppelbindungen und eine maximale Resonanzenergie [28].

Die Bindungen im C_{60} -Molekül sind unterschiedlich lang (Abb. 2.1): die Bindung zwischen zwei Sechsringen hat eine Länge von 140 pm und damit einen ähnlichen Doppelbindungscharakter wie im Benzen (139 pm). Die Kohlenstoffbindung zwischen Fünf-

¹Die IPR gilt nicht für exohedral modifizierte und endohedrale Fullerene.

²HOMO – Highest Occupied Molecular Orbital, höchstes besetztes Molekülorbital

³LUMO – Lowest Unoccupied Molecular Orbital, niedrigstes unbesetztes Molekülorbital

und Sechsringen ist dagegen 146 pm lang und liegt damit zwischen Doppel- und Einfachbindung (zum Vergleich: Ethenbindung: 134 pm, Bindung im Diamant: 154 pm). C_{60} ist eher ein gespanntes Netzwerk eines Polyolefins [51] und kein delokalisierte Superaromat wie zunächst von Osawa beschrieben [52].

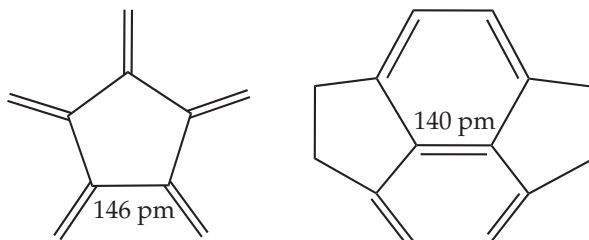


Abbildung 2.1: Bindungsverhältnisse im C_{60} [53].

Mit den Werten von 140 pm (Sechsringbindung) und 146 pm (Fünfringbindung) und der geometrischen Struktur des abgestumpften Ikosaeders ergibt sich für das C_{60} -Molekül ein Durchmesser von 0,709 nm [47]. Unter Addition der Elektronenhülle erhält man einen äußeren Durchmesser von $(0,709 + 0,335 = 1,034)$ nm. (Die Ausdehnung der Elektronenhülle ist aus dem Abstand zweier Schichten im Graphit abgeleitet.)

2.1.2 Die elektronische Struktur des C_{60}

Jedes Kohlenstoffatom im C_{60} hat zwei Einfachbindungen (Fünfringe) und eine Doppelbindung (zwischen zwei aneinander grenzenden Sechsringen). Durch die von den Fünfringen erzeugte Krümmung der Fullerenmoleküloberfläche kommt es im Gegensatz zu aromatischen Systemen oder Graphit zu einer Mischung von sp -Anteilen mit π -Orbitalen, womit ein sp^3 -Anteil und keine reine sp^2 -Hybridisierung erhalten wird. C_{60} besitzt ein dreifach entartetes LUMO (siehe Abbildung 2.2). Die Elektronenaffinität des C_{60} beträgt $E_a = 2,65 \pm 0,05$ eV [54], C_{60} ist ein guter Elektronenakzeptor und daher relativ leicht zu reduzieren. Da die t_{1u} -Orbitale energetisch gleichwertig sind, könnte man zunächst einen einzelnen Sechselektronentransfer erwarten. Praktisch werden

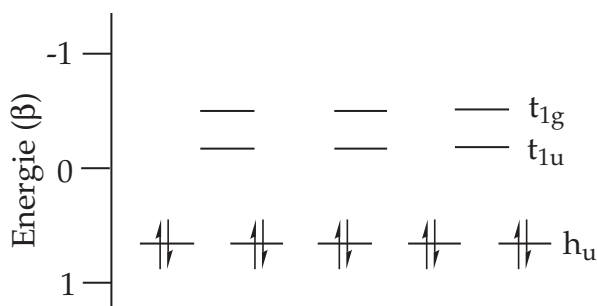


Abbildung 2.2: Molekülorbitaldiagramm des C_{60} (Hückel-Rechnung). Es ist nur der HOMO-LUMO Bereich gezeigt.

elektrochemisch sechs reversible Eielektronentransfers beobachtet [34], da sich die Molekülstruktur mit jedem übertragenen Elektron ändert. Die Oxidation des C_{60} ist aufgrund des tiefliegenden HOMO ungleich schwerer, die erste Ionisierungsenergie liegt bei 7,58 eV [47]. Die elektrochemische Oxidation ist daher nicht reversibel [55].

2.1.3 Physikalische Eigenschaften des C_{60}

C_{60} ist wie alle Fullerene bei Raumtemperatur ein Festkörper. Es kristallisiert im kubisch-flächenzentrierten Gitter (fcc-Gitter, face-centered cubic). Die Gitterkonstante a beträgt bei Raumtemperatur $a = 1,416$ nm. Es sind 12 Zwischengitterplätze vorhanden: acht tetraedrische ($r = 0,112$ nm) und vier oktaedrische ($r = 0,206$ nm). Die Moleküle werden untereinander nur durch van-der-Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten. Die einzelnen Fullerene rotieren auf ihrem Platz nahezu frei (über 100 Millionen mal in der Sekunde). Dies wird als „plastic rotator phase“ bezeichnet. Daher kann man zum Beispiel bei tunneltomographischen Untersuchungen bei Raumtemperatur nur eine statistische Orientierung feststellen und die atomare Struktur des C_{60} ist nicht erkennbar.

Unterhalb einer Temperatur von $T = 261$ K verlieren die Fullerenmoleküle im festen C_{60} zwei ihrer drei Rotationsfreiheitsgrade. Die verbleibende Rotation wird stark behindert, es bilden sich zwischen benachbarten Molekülen starke Wechselwirkungen aus. Die Orientierung des Moleküls hinsichtlich der Gitterachsen spielt jetzt eine Rolle, es findet eine Umwandlung (über einen großen Temperaturbereich) in ein einfach kubisches Gitter (sc-Gitter, simple cubic) statt. Die letzte verbliebene Rotation „friert“ dann bei $T < 90$ K ein.

Buckminsterfullerit ist ein komplexer Festkörper und kein inerte van-der-Waals-Kristall. Lösungsmittelmoleküle können innerhalb des Kristalls die Oberfläche der C_{60} -Moleküle absättigen oder Sauerstoff kann chemisorbiert werden. Letzteres zeigt sich u.a. daran, dass C_{60} aufgrund von Verunreinigungen paramagnetisches Verhalten zeigt [56]. C_{60} ist in vielen organischen Lösungsmitteln löslich und die Löslichkeiten sind für mittlerweile fast 150 Lösungsmittel bekannt [31]. Buckminsterfulleren sublimiert bei 500 °C in inerter Atmosphäre und bei ca. 350 °C im Vakuum. Diese Eigenschaft wird für die Reinigung durch Sublimation [57] und das Aufbringen von hochgeordneten Schichten mittels Epitaxie [58,59] verwendet.

2.1.4 Die Schwingungsspektren des C_{60} in unterschiedlichen Ladungszuständen

C_{60} besitzt 174 Schwingungsfreiheitsgrade, die sich durch die Molekülsymmetrie (I_h) auf 46 Schwingungsrassen verteilen:

$$2A_g + 1A_u + 3F_{1g} + 4F_{1u} + 4F_{2g} + 5F_{2u} + 6G_g + 6G_u + 8H_g + 7H_u.$$

Nur die vier F_{1u} -Moden sind infrarot(IR)-erlaubt und die zwei A_g -Moden sowie die acht H_g -Moden sind Raman-erlaubt. Die restlichen 32 Übergänge sind stille Moden [47].

Bei der Entdeckung der Herstellung makroskopischer Mengen waren die charakteristischen (und vorhergesagten) vier infrarotaktiven Schwingungen des C_{60} von entscheidender Bedeutung [29]. Diese vier starken F_{1u} -Moden des C_{60} -Moleküls liegen bei 526, 576, 1182 und 1428 cm^{-1} [29, 47]. Beim Übergang vom (Einzel-)Molekül zum Festkörper bleibt das Infrarotspektrum nahezu unverändert. Lediglich ein schwaches Signal bei 1539 cm^{-1} [60–62] tritt als auffälligste Veränderung auf. Die große Übereinstimmung von Gasphasen- und Festkörperspektrum unterstreicht die Darstellung von C_{60} als nahezu idealen molekularen Festkörper.

Auch die zehn Raman-aktiven Moden werden zur Charakterisierung verwendet. Die zwei A_g -Moden liegen bei 496 und 1469 cm^{-1} , die acht H_g -Moden bei 271, 433, 710, 771, 1099, 1250, 1426 und 1575 cm^{-1} . Insbesondere die $A_g(2)$ -Mode („pentagonal pinch mode“) bei 1469 cm^{-1} [47] zeigt ein starkes Signal auch bei geringen Schichtdicken.

Mit Hilfe der Infrarotspektroskopie können die verschiedenen Ladungszustände des C_{60} sehr gut detektiert werden. Drei der vier infrarotaktiven C_{60} -Moden zeigen eine direkte Abhängigkeit von der Ladung. Lediglich die $F_{1u}(3)$ -Mode zeigt keine Abhängigkeit vom Ladungszustand [47]. Die intensive $F_{1u}(4)$ -Mode, bei neutralem C_{60} bei 1428 cm^{-1} , verschiebt sich mit zunehmender Ladung von durchschnittlich 6 % ($\Delta\Omega/\omega$) pro übertragenem Elektron zu kleineren Wellenzahlen, was an Alkalifulleriden (K, Rb) gemessen wurde (bis zu $(M^+)_6C_{60}^{6-}$ [47, 63]). Ähnlich verhält es sich bei den Ramanmoden. So verschiebt die $A_g(2)$ -Mode um 6 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen pro übertragenem Elektron, unabhängig von der Art der Dotierung [60].

Eine chemische Derivatisierung des C_{60} kann ebenfalls sehr gut detektiert werden, da die IR-aktive $F_{1u}(4)$ -Mode aufgrund geringerer Verschiebung aufgespalten wird [64–66]. Charakteristisch für derivatisierte Fullerene ist die Aufspaltung der Raman-aktiven $H_g(1)$ -Mode [47, 67].

2.2 Dotierte Fullerene

Fullerene können sowohl endohedral (im Käfig) als auch exohedral (außerhalb des Käfigs) dotiert werden [47, Kap. 8]. In den meisten Fällen kann ein Ladungstransfer zwischen Dotiersubstanz und Fullerenkäfig beobachtet werden. Die am häufigsten untersuchten Verbindungen sind Interkalationsverbindungen mit Alkalimetallen, auf die hier kurz eingegangen werden soll. Wird festes C_{60} mit metallischem Kalium oder Rubidium dotiert, können folgende stabile kristalline Phasen gefunden werden: M_1C_{60} , M_3C_{60} , M_4C_{60} und M_6C_{60} ($M = K, Rb$).⁴ Bei Caesium, welches einen größeren Ionenradius besitzt, sowie bei den kleineren Lithium- und Natriumionen unterscheiden sich

⁴Bei anorganischen Halbleitern wie Silizium spricht man von Dotierungen beim Einbau von Heteroatomen in viel geringerer Konzentration (im Bereich von 10^{-10} (n/n)).

die Phasendiagramme von denen der K- oder Rb-dotierten Fulleride. Die Dotierung hat einen Einfluss auf die elektrischen Transporteigenschaften von Fulleriden. K_1C_{60} ist ein Isolator, während K_3C_{60} metallische Leitfähigkeit besitzt. Bei allen Alkalifulleriden nimmt der Widerstand mit zunehmender Dotierung ab. Er erreicht für K und Rb ein Minimum bei M_3C_{60} [47], für Na bei Na_2C_{60} [68]. Mit höherer Dotierung nimmt der elektrische Widerstand wieder zu.

Die Alkalifulleride M_3C_{60} zeigen supraleitende Eigenschaften. Hebard *et al.* entdeckten 1991, dass K_3C_{60} supraleitend unterhalb einer Sprungtemperatur $T_c = 18$ K ist [69]. Die höchste Sprungtemperatur mit $T_c = 40$ K zeigt Cs_3C_{60} , allerdings unter erhöhtem Druck von 12 kbar [70]. Unter Normaldruck ist der höchste Wert von $T_c = 33$ K für $RbCs_2C_{60}$ erreicht worden [71, 72]. Neben Alkalimetallen und deren Mischungen gibt es weitere Untersuchungen, beispielsweise zu Erdalkalifulleriden und Verbindungen mit Seltenerdmetallen [73].

2.3 Das elektrochemische Verhalten von C_{60} in Lösung und von C_{60} -Schichten

C_{60} und C_{70} wurden in Lösung bereits kurz nach der Herstellung makroskopischer Mengen elektrochemisch untersucht [74–76]. Es konnte die reversible Aufnahme von bis zu sechs Elektronen gezeigt werden [34, 77, 78], jedoch nur C_{60}^- bis C_{60}^{4-} sind stabil herstellbar [79]. Aufgrund der Lage des höchsten besetzten Orbitals verläuft die Oxidation von C_{60} nur bei höheren Potentialen und nicht reversibel [76, 80–82]. Dabei handelt es sich um solvatisierte Einzelmoleküle in einem Elektrolyt- bzw. Lösungsmittelgemisch.

Die Entdeckung, dass Alkalifulleride wie beispielsweise K_3C_{60} supraleitende Eigenschaften aufweisen [33, 69, 83], war eine der treibenden Kräfte für elektrochemische Untersuchungen an Fullerenschichten. Nach dem Vorbild der Interkalation von Alkalimetallen in Graphit, wie sie in Batterien angewendet wird, wurde die Dotierung von C_{60} -Filmen auf elektrochemischen Wege extensiv untersucht [84, 85]. Der Vorteil der elektrochemischen Reduktion der Fullerenschichten besteht in der direkten und genauen Kontrolle des Reduktions- bzw. Dotiergrades durch das angelegte Potential und die geflossene Ladung. Außerdem kann eine große Anzahl von Kationen, wie quaternäre Ammoniumionen oder organische Spezies, für den Ladungsausgleich verwendet werden, die durch Verdampfung im Vakuum (wie bei der chemischen Dotierung mit Alkalimetallen) nicht zugänglich sind [86]. Es werden drei Arten von Fullerenschichten für elektrochemische Messungen unterschieden [85]:

- Nichtkristalline Filme mit der Schichtdicke von einer Monolage. Diese werden meist durch Selbstordnungs- (self assembly) oder Langmuir-Blodgett-Technik hergestellt, aber auch durch chemische Demobilisierung.

- Dünne kristalline Schichten mit einer Schichtdicke von einigen bis zu hunderten Monolagen.
- Dicke kristalline Filme, oder Fullerene als Festkörper, beides mit Festkörpereigenschaften.

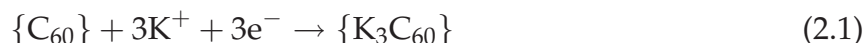
Bei letzteren werden häufig feste Polymerelektrolyte verwendet. Die Diffusion im Festkörper ist sehr gering. Bei den beiden erstgenannten Arten kommen meist flüssige Elektrolyte und herkömmliche elektroanalytische Techniken zum Einsatz. Aufgrund der geringen Löslichkeit von C_{60} und des elektrochemischen Fensters wird meist Acetonitril als Grundelektrolyt verwendet. Als Leitsalz werden neben Alkalisalzen meist quaternäre Ammoniumsalze eingesetzt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Untersuchungen auf dünne kristalline Schichten beschränkt. Die Verwendung möglichst hochgeordneter Schichten mit gleichmäßiger Dicke ist eine Voraussetzung für reproduzierbare Ergebnisse [87].

Fullerenschichten zeigen ein anderes elektrochemisches Verhalten als gelöste Moleküle. Jehoulet und Bard berichteten bereits 1991, dass der erste kathodische Scan sich immer anders verhält als die nachfolgenden [82]. Die anodische Reoxidation des C_{60} ist stark positiv verschoben (bis zu 500 mV) [82, 88]. Bei einem auf der Elektrodenoberfläche adsorbierten Redoxsystem beträgt dieser Abstand theoretisch 0 V (ohne Widerstände und Kapazitäten) [89]. Eine Erklärung für die anodische Verschiebung sind ohmsche Verluste in der Schicht [84]. Die Oxidation der Fullerenschicht tritt als irreversibler Multielektronentransfer bei sehr positiven Potentialen auf [55]. In Lösungen mit Alkali- und Erdalkalitionen verliert die Elektrodenoberfläche ihre elektrochemische Aktivität nach der Reduktion. Das kann zum einen an der Löslichkeit der Produkte liegen und führt zur Diffusion weg von der Elektrode [90]. Zum anderen werden Strukturänderungen durch irreversible Interkalation der Metallionen [87, 91] oder durch Disproportionierung und Bildung eines C_{60}^{3-} -Salzes [55] dafür verantwortlich gemacht. Lithium scheint eine Sonderstellung einzunehmen, da sowohl die irreversible [87] als auch die reversible [55] Interkalation beobachtet wurden. Es erscheint möglich, dass durch Änderung der experimentellen Bedingungen, z.B. der Scangeschwindigkeit, einer der beiden Interkalationsprozesse bevorzugt wird [84, 92].

2.3.1 Elektrochemische Nanostrukturierung von C_{60} -Schichten in wässrigen Lösungen

Die Reduktion von amorphen Fullerenschichten in wässrigen Lösungen ist ausführlich von Szücs *et al.* seit Mitte der neunziger Jahre untersucht worden [35, 36, 93–102]. Aus der Lösung abgeschiedene Schichten (solution cast films) wurden in alkalischen Lösungen zykl voltammetrisch untersucht, wobei ein irreversibles Reduktionsverhalten festgestellt wurde. Es konnte ein scharfer Reduktionspeak gefunden werden [35]. Der Mechanismus der Elektrodenreaktion hängt dabei stark vom eingesetzten Elektrolyten ab. Für die Alkalimetalle verschiebt sich die Position des Peakpotentials zu negativeren

Potentialen in der Reihenfolge $\text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ [94]. Nur beim Natrium und bei Scangeschwindigkeiten kleiner 10 mV/s wird ein zweiter, sehr breiter Reduktionspeak beobachtet. Für höhere Scangeschwindigkeiten wird die Peakposition ins Kathodische verschoben, was auf relativ langsame Reaktionen des C₆₀-Films hinweist. Szücs *et al.* schrieben dies der Interkalation von Kationen zum Ladungsausgleich zu, für Kalium nach folgendem Schema [84]:



Für die kleineren Kationen Li^+ und Na^+ wird ein Mechanismus unter Disproportionierung postuliert (Abbildung 2.3)

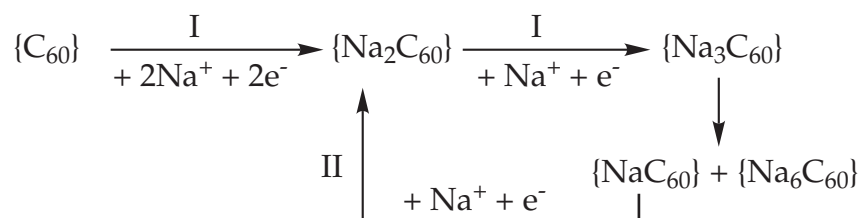


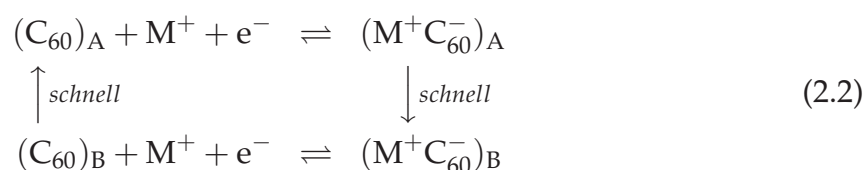
Abbildung 2.3: Schema des vermuteten Reduktionsmechanismus von C₆₀-Schichten in wässrigen Na⁺-Lösungen [103].

Bei elektrochemischen Messungen mit der Quarzmikrowaage wird während der Reduktion eine Massezunahme festgestellt, die mit der Kationeninterkalation erklärt wird [90, 104–106].

Janda *et al.* beschrieben die Reduktion an geordneten Fullerschichten [37]. In 0,1 M KOH findet ein irreversibler Ladungstransfer statt. Dabei wird ein scharfer kathodischer Peak für die Oberflächenreduktion des C₆₀ gefunden, der auf die Interkalation von K⁺ und Bildung von K₁C₆₀ zurückgeführt wird. Mit zunehmender Schichtdicke findet eine Verschiebung des Peakpotentials zu negativeren Potentialen aufgrund des unkompensierten wachsenden Schichtwiderstandes statt. Durch den Einsatz geordneter Fullerschichten konnten eine mit der Reduktion einhergehende Nanostrukturierung mittels Rastertunnelmikroskopie (Scanning Tunnelling Microscopy, STM) nachgewiesen werden. Anzeichen dafür hatte es bereits von Jehoulet *et al.* 1992 gegeben [55]. Mittels STM konnten nach der Reduktion in Acetonitril keine einzelnen C₆₀-Moleküle sondern nur noch „größere Klumpen“ (larger clumps) beobachtet werden. Janda *et al.* konnten zeigen, dass sich die Fullerschicht während der Reduktion umordnet und Cluster mit einem Durchmesser von rund 20 nm gebildet werden.

Der Reaktionsmechanismus der Interkalation nach Gleichung 2.1 und der Disproportionierung nach Schema 2.3 lässt die beobachteten Strukturänderungen der Nanostrukturierung außer Acht. Chlistunoff *et al.* propagieren den Mechanismus nach Gleichung

2.2 für die Änderung der Schichttopographie in Acetonitril-Lösungen [85].



Dabei gehen sie wie Szücs *et al.* und Winkler *et al.* von der Interkalation der Gegenionen in den Film aus [84, 94].

Bei den Untersuchungen durch Janda *et al.* blieben jedoch Fragen offen: Der mittels Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) gefundene Kaliumgehalt ist beispielsweise deutlich niedriger als K_1C_{60} [38]. Die geflossene Ladung entspricht jedoch mehr als zwei Elektronen pro C_{60} -Molekül. Außerdem wurde bei den SIMS-Messungen ein nicht unerheblicher Anteil an Wasserstoff in den Schichten gemessen, welcher bisher ungeklärt ist.

2.4 Potentielle Anwendungen der Fullerene

Die Euphorie nach der Entdeckung der Fullerene über mögliche Einsatzgebiete war groß. *Science* kürte C_{60} 1991 zum „Molekül des Jahres“ und selbst nichtwissenschaftliche Journale interessierten sich für die „Fußballmoleküle“ [107]. Für die Anwendung von Fullerenen werden gegenwärtig zwei Hauptgebiete gesehen: die Medizin und die Halbleitertechnik. So ist ein Einsatz endohedralearer Fullerene als Kontrastmittel in der Magnetresonanztomographie denkbar, allerdings müssen hierzu erst wasserlösliche Gruppen an den Käfig angebracht werden. Als aussichtsreiche Kandidaten haben sich Gadolinium-Fulleride erwiesen [108]. Folgende weitere Wirkungen konnten gezeigt werden, einzelne Anwendungen werden bereits in klinischen Studien getestet:

- Aktivität gegen HIV-Viren [109, 110],
- antibakterielle Wirkung [111, 112],
- Verwendung als Antioxidans [112–114],
- Verhinderung von Zelltod (Apoptose) [115] und
- als Therapiemittel gegen Krebs [116, 117].

Auf dem Gebiet der Halbleiter ist der Einsatz in organischen Solarzellen ausgiebig untersucht. C_{60} wird als Elektronenakzeptor nach der Erzeugung eines Elektronen-Loch-Paares für die Leitung der Elektronen zu den Elektroden verwendet. Nachdem hierbei zunächst Doppelschicht-Geometrien mit leitfähigen Polymeren für die Lochleitung und C_{60} für die Elektronenleitung verwendet wurden, werden in zunehmenden Maße

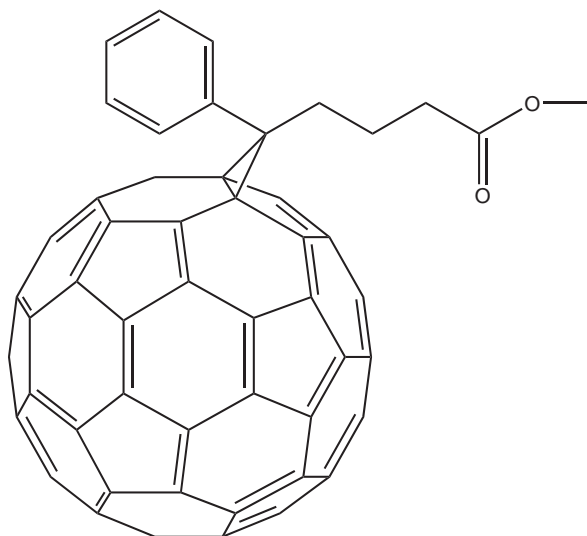


Abbildung 2.4: Chemische Struktur von 1-(3-Methoxycarbonyl)propyl-1-phenyl-(6,6)-C₆₁ (PCBM), einem C₆₀-Derivat für den Einsatz in organischen Solarzellen.

bulk heterojunction Solarzellen untersucht. Hierbei liegen Lochleiter wie Polyalkylthiophene (z.B. P3HT, siehe Tab. 2.1) und Elektronenleiter (z.B. C₆₀ oder PCBM, siehe Abb. 2.4) in der aktiven Schicht miteinander vermischt vor (sogenannten Blends). Diese Solarzellen erreichen Energieumwandlungsraten bis zu 3,5 % [17]. Aufgrund der einfachen Aufbringung aus der Lösung scheinen sie für den kostengünstigen Einsatz in der Photovoltaik geeignet [118]. Neben Blends werden auch „Doppelleitungs“-Polymere untersucht. Hier kann die Phasenseparation von p- und n-Leiter verhindert werden, da der Elektronenakzeptor direkt mit dem konjugierten System des p-Leiters durch kovalente Bindungen verknüpft ist [119]. Allerdings erreichen diese noch unzureichende Umwandlungsraten, vermutlich aufgrund unzureichender Leitung zwischen den Polymerketten [120].

Auf die Verwendung des C₆₀ und weiterer Fullerene als aktiver Halbleiter wird in Abschnitt 2.6.2 eingegangen.

2.5 Ionische Flüssigkeiten

Unter ionischen Flüssigkeiten (Room Temperature Ionic Liquids – RTIL) werden bei Temperaturen < 100 °C schmelzende Salze verstanden, also Flüssigkeiten, die ausschließlich aus Ionen bestehen. Ionische Flüssigkeiten haben aufgrund ihrer Eigenschaften große Aufmerksamkeit erfahren. Zu diesen Eigenschaften zählen ein weites elektrochemisches Fenster, hohe thermische Stabilität und ein vernachlässigbarer Dampfdruck [121–123]. Auf dem Gebiet der angewandten Elektrochemie wurden von den Gruppen um Wilkes und Osteryoung Ende der siebziger Jahre des 20. Jahrhunderts bei Raumtemperatur flüssige Chloroaluminat-Schmelzen entwickelt [124–128].

Diese wurden vor allem als Ersatzelektrolyt für Thermalbatterien mit mäßigem Erfolg verwendet [129]. Die Gruppen um Seddon und Hussey nutzten Chloroaluminat-Schmelzen wenig später als polare, nichtwässrige Lösungsmittel für Untersuchungen an Übergangsmetallkomplexen [130–135]. Nachteil dieser ionischen Flüssigkeiten ist jedoch ihre Hydrolyseempfindlichkeit, sodass mit ihnen nur unter Inertgasbedingungen gearbeitet werden kann. Wiederum die Gruppe um Wilkes berichtete 1992 die Synthese der ersten feuchtigkeits- und luftstabilen ionischen Flüssigkeiten mit 1-Ethyl-3-Methylimidazolium (EMIM^+) als Kation und Tetrafluoroborat (BF_4^-) oder Hexafluorophosphat (PF_6^-) als Anionen [136]. Damit war klar, dass nicht nur Chloroaluminatschmelzen („1. Generation“) niedrigschmelzende Salze bilden können, sondern eine ganze Reihe von Kombinationen organischer und anorganischer Ionen zur Herstellung von Salzschnmelzen bei Raumtemperatur möglich ist [123]. Seit Chauvin *et al.* 1-Butyl-3-Methylimidazolium (BMIM^+)-Salze als Lösungsmittel für die homogene Katalyse zur Hydroformylierung von Alkenen verwendeten [137], ist die Entwicklung und Synthese neuer RTIL durch die Verwendung als Reaktionsmedium vorangetrieben worden [138]. Auch die Anzahl verfügbarer Elektrolyte für elektrochemische Untersuchungen ist dabei stark angewachsen [122, 139].

Die meist verwendeten RTIL der „2. Generation“ sind BMIMBF_4 und BMIMPF_6 . Beide wurden unter anderem auch für elektrochemische und spektroelektrochemische Untersuchungen an Kohlenstoffnanostrukturen wie Nanoröhren oder Peapods (mit Fullerenen gefüllte Nanoröhren) verwendet [140–144]. Im Rahmen dieser Arbeit kam von diesen beiden Flüssigkeiten BMIMBF_4 zum Einsatz.

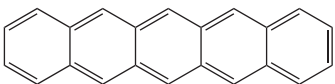
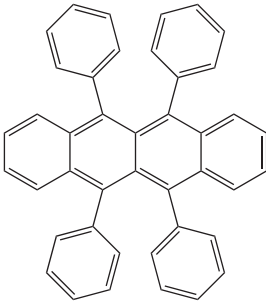
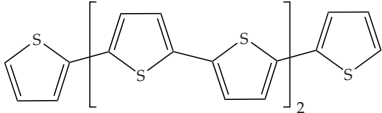
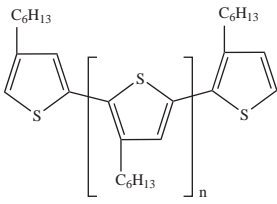
2.6 Organische Halbleiter

Wie in Kapitel 1 erwähnt, gibt es zwei Gruppen organischer Halbleiter: Polymere und niedermolekulare Materialien. Letztere wurden bereits ab den sechziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts aufgrund der Entdeckung der Elektrolumineszenz [145, 146] hinsichtlich ihrer optoelektronischen Eigenschaften und des Ladungstransports untersucht [147, 148]. Die Herstellung leitfähigen Polyacetylen [5] und dessen Dotierung [149] legte den Grundstein für die Gruppe der leitfähigen (konjugierten) Polymere. Mitte der achtziger Jahre des 20. Jahrhunderts wurde das Interesse durch die Entwicklung erster organischer Solarzellen durch Tang [150] und die Herstellung erster Feldeffekt-Transistoren mit Polymeren [7, 8, 151] und Molekülen [152] weiter verstärkt. Die im gleichen Zeitraum in den Arbeitsgruppen um Tang, Friend und Heeger hergestellten leistungsstarken Leuchtdioden auf der Basis molekularer [153, 154] und polymerer Schichten [155, 156] führten zu einer konsequenten Weiterentwicklung und dem verstärkten Engagement der Industrie. Mittlerweile sind erste kommerzielle Produkte mit Anzeigen aus organischen Leuchtdioden [16, 157] erhältlich. Die einzelnen OLED-Pixel werden bis jetzt über Passivmatrizen angesteuert. Die gegenwärtigen Entwicklungen haben den Einsatz von Aktivmatrixdisplays zum Ziel [157, 158]. Dabei wird insbesondere die Verwendung organischer Feldeffekt-Transistoren (OFET) unter-

sucht [158–160]. In Anlehnung an die bei Displays verwendete Si-Dünnschicht-Technik (thin film transistor – TFT) werden diese häufig auch als OTFT (organic TFT) bezeichnet [18,26,158,161].

Als lochleitende (p-Typ) Materialien werden dabei Mehrkernaromaten, wie der bekannteste organische Halbleiter Pentacen, oder Oligo- und Polyalkylthiophene verwendet [19,161,162]. Eine Auswahl ist in Tabelle 2.1 dargestellt.

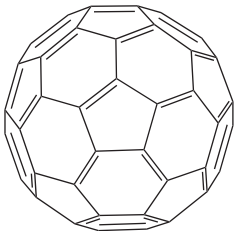
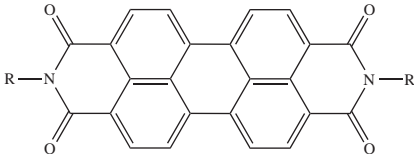
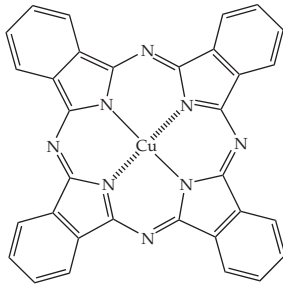
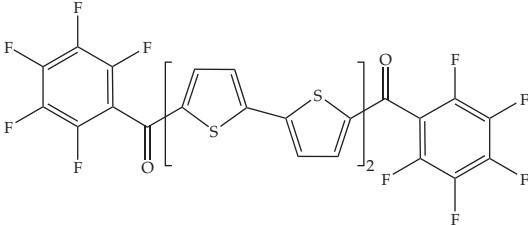
Tabelle 2.1: Übersicht häufig verwendeter organischer Halbleiter (p-Typ) mit der Angabe der bisher erreichten Ladungsträgerbeweglichkeiten (μ).

Substanz	Struktur	μ (cm ² /Vs)	Ref.
Pentacen		2,2 (Einkristall) 2 (Film)	[163] [10]
Rubren		15 (Einkristall) 0,7 (Film)	[11] [164]
α -Sexithiophen (6T)		0,03	[165]
Poly(3-hexylthiophen) (P3HT)		0,06	[166]

Für die komplementäre Logik werden neben p-Leitern auch n-leitende Materialien benötigt. Der Einsatz beider Transistorarten hat einen deutlich geringeren Stromverbrauch zum Vorteil [167]. Crone *et al.* präsentierten im Jahr 2000 erste größere Komplementärschaltkreise mit 864 Transistoren und einer Taktfrequenz von 1 kHz [25]. Für einen Einsatz in RFID-Tags oder zur Displaysteuerung werden Taktraten von 100 kHz benötigt. Bei einer angenommenen Kombination mit Pentacen ($\mu = 0,3\text{--}2$ cm²/Vs) müssen daher Materialien mit einer Elektronenbeweglichkeit von mehr als 0,1 cm²/Vs eingesetzt werden [167]. Die Entwicklung von n-leitenden Materialien mit hoher Beweglichkeit hinkte der der p-Leiter hinterher. Dies ist hauptsächlich auf die Kontaktierung

der aktiven Schicht zurückzuführen [18, 168]. In den letzten Jahren wurden durch die verstärkte Entwicklung einige aussichtsreiche Kandidaten vorgestellt. Ein ähnlich dominierendes Material wie Pentacen bei den Lochleitern hat sich jedoch noch nicht herauskristallisiert. Eine Auswahl vielversprechender Materialien ist in Tabelle 2.2 aufgelistet.

Tabelle 2.2: Übersicht häufig verwendeter organischer Halbleiter (n-Typ) mit der Angabe der bisher erreichten Ladungsträgerbeweglichkeiten (μ).

Substanz	Struktur	μ (cm ² /Vs)
Buckminsterfulleren (C ₆₀)		1,4 [43]
N,N'-Dialkyl-3,4,9,10-perylen-Tetracarboxyl-diimid (PTCDI)		1,7 (R=C ₈ H ₁₇) [21] 0,64 (R=CH ₂ C ₃ F ₇) [23]
Kupferphthalocyanin (CuPc)		1 (Einkristall) [169]
Di(perfluorophenyl-carbonyl)-Quaterthiophen (DFCO-4T)		0,45 [170]

Von den n-leitenden Molekülarten werden vier intensiv untersucht: perylenbasierte Materialien (vor allem N,N'-Dioctyl-3,4,9,10-perylen-Tetracarboxyl-diimid (PTCDI-C8)) [20–23], Phthalocyanine, (vor allem Kupferphthalocyanin (CuPc) und perfluoriertes Kupferphthalocyanin (F16CuPc)) [24, 25, 169, 171] und Quaterthiophen-basierte Oligomere [170, 172]. Aber auch die Fullerene, vor allem C₆₀, sind im Fokus des Interesses [27, 173–175]. Einen sehr guten Überblick über die Entwicklung geben Dimitra-

kopoulos und Malenfant [26] (bis 2001) und Dodabalapur sowie Newman über den weiteren Fortschritt [18, 167].

Neben den Forschungen zur aktiven Schicht in organischen Bauelementen gibt es Untersuchungen, die sich mit den weiteren Aspekten der organischen Elektronik beschäftigen. Da die Herstellungskosten möglichst gering gehalten werden sollen, wird beispielsweise sehr stark an Drucktechniken [176] und an aus der Lösung abscheidbaren Materialien [177] gearbeitet. Aber auch kritische Punkte wie die Isolator-Halbleiter-Grenzschicht und der Einsatz organischer Dielektrika werden untersucht [10, 178]. Für die Anwendung organischer Bauelemente werden geeignete Diffusionsbarrieren zum Schutz der aktiven Schicht ebenso benötigt wie die Stabilität der Schichten unter Belastung des flexiblen Materials [179]. Erste Untersuchungen zur Lebensdauer organischer Dünnschichttransistoren sind in [14, 180] beschrieben.

2.6.1 Organische Feldeffekttransistoren

Organische Dünnschichttransistoren entsprechen in ihrer Funktionsweise ihrem anorganischen Gegenstück und sind Feldeffekt-Transistoren (FETs). Das Grundprinzip des Feldeffekt-Transistors besteht darin, dass der Stromfluss zwischen zwei Elektroden (Source und Drain) durch das Anlegen einer Spannung an der dritten Elektrode (Gate) gesteuert werden kann. Innerhalb einer grenzflächennahen Schicht können die Ladungsdichte und der Transport durch ein äußeres elektrisches Feld geregelt werden. Durch die Anreicherung bzw. Verarmung von Ladungsträgern wird der elektrische Widerstand lokal verändert. In der Silizium-Halbleitertechnik kommt hauptsächlich der MOSFET-Typ (metal oxide semiconductor/silicon field-effect transistor) zum Einsatz. Ein n-Typ-MOSFET besteht aus einem leicht p-dotiertem Siliziumsubstrat, in das zwei stark n-dotierte Bereiche integriert sind. Diese stellen die Source- bzw. Drainelektroden dar. Da sich zwischen Source und Drain das p-dotierte Substrat befindet, kann zunächst kein Stromfluss zustande kommen (nnp-Übergang). Oberhalb wird, durch eine dünne Isolatorschicht (SiO_2) getrennt, die Gateelektrode (z.B. stark dotiertes polykristallines Silizium) aufgebracht, sodass Gate, Isolator und Substrat (Bulk) einen Kondensator bilden. Bei Anlegen einer Spannung wird dieser aufgeladen, was zu einer Verarmung an Majoritätsladungsträgern an der Substrat/Oxid-Grenzschicht führt. Ab einer genügend großen Spannung (Schwellspannung V_{th} - threshold voltage) kommt es dadurch zu einer Ansammlung von Minoritätsladungsträgern (Inversion) und es bildet sich ein dünner n-leitender Kanal zwischen Source und Drain aus.

Der Dünnschichttransistor (TFT – thin film transistor) wird hauptsächlich zur Ansteuerung der einzelnen Bildpunkte in Aktivmatrixdisplays angewendet [158] und gab diesen ihren umgangssprachlichen Namen („TFT-Bildschirm“). Dieser Transistortyp wird auch bei den meisten organischen Transistoren verwendet. Dabei werden verschiedene Bauarten unterschieden, die in Abbildung 2.5 schematisch dargestellt sind. Bei den bottom-Gate-Strukturen (Abb. 2.5a und 2.5b) wird häufig hochdotiertes Silizium als Gate verwendet, was zugleich als Substrat dient. Man kann bei der Charakterisierung organischer Halbleiter somit gut auf vorhandene Siliziumtechnik zurück-

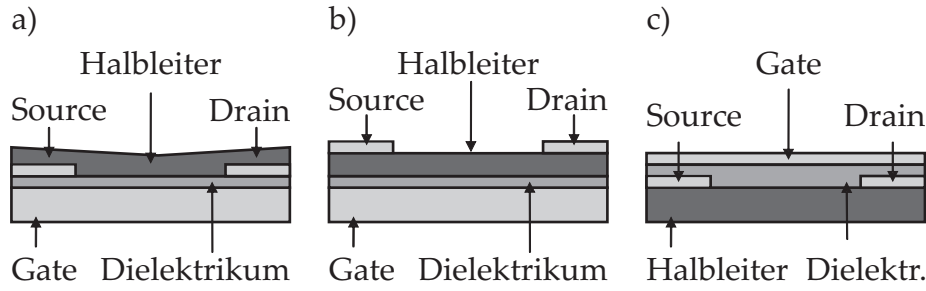


Abbildung 2.5: Schematischer Aufbau von Dünnschichttransistoren: a) bottom-Kontakt-Struktur, b) top-Kontakt-Struktur (beides mit bottom-Gate) und c) top-Gate-Struktur.

greifen. Wird der organische Halbleiter auf dem fertig strukturierten Wafer mit vorhandenen Source/Drain-Elektroden aufgebracht, spricht man von bottom-Kontakt-Strukturen (Abb. 2.5a). Die top-Kontakt-Struktur erhält man, wenn die Source/Drain-Elektroden auf dem Halbleiter aufgebracht werden (Abb. 2.5b). Sollen andere Substrate oder Einkristalle des Halbleitermaterials verwendet werden, so können Top-Gate-Strukturen (Abb. 2.5c) benutzt werden. Auf einen Einkristall oder auf eine Halbleiterschicht auf geeignetem Substrat werden Source- und Drain-Kontakt sowie der Isolator abgeschieden und anschließend die Gate-Elektrode aufgebracht.

Im starken Gegensatz zum MOSFET findet in OFETs der Ladungstransport durch die Majoritätsladungsträger statt, eine Inversion tritt nicht auf [161] oder kann nur unter speziellen Bedingungen erreicht werden [181]. Dabei sollten im Idealfall Source und Drain ohmsche Kontakte ausbilden.

Die Strom-Spannungs-Kennlinien organischer Transistoren können mit Hilfe der Gleichungen (2.3) und (2.4) beschrieben werden [18, 182].

$$I_D = \frac{W}{L} \mu C_{ox} \left[(V_{GS} - V_{th}) V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2} \right] \quad \text{für } V_{DS} < (V_{GS} - V_{th}) \quad (2.3)$$

$$I_{D,sat.} = \frac{W}{2L} \mu C_{ox} (V_{GS} - V_{th})^2 \quad \text{für } V_{DS} > (V_{GS} - V_{th}) \quad (2.4)$$

C_{ox} ist die Isolatorkapazität pro Flächeneinheit, W und L die Kanalbreite bzw. -länge und μ die Ladungsträgerbeweglichkeit. I_D bezeichnet den Drainstrom, V_{GS} die Gate-Source-Spannung und V_{DS} die Drain-Source-Spannung. V_{th} ist die Schwellspannung. Gleichung (2.3) gilt im Anstiegsbereich, Gleichung (2.4) im Sättigungsbereich des Transistors. Diese Gleichungen wurden für einen in Inversion betriebenen MOSFET aufgestellt und werden allgemein als Shockley-Modell bezeichnet [182]. Die Isolatorkapazität C_{ox} wird durch die Dielektrizitätskonstante (ϵ_{ox}) und Dicke des Oxides (d_{ox}) nach Gl. (2.5) bestimmt.

$$C_{ox} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{ox}}{d_{ox}} \quad (2.5)$$

An der allgemeinen Gleichung [Gl. (2.3)] für den Anstiegsbereich wird häufig die Vereinfachung vorgenommen, das für kleine V_{DS} ($(V_{GS} - V_{th}) \gg V_{DS}$) der $V_{DS}/2$ Term

vernachlässigt werden kann [18, 19, 176]. Somit ergibt sich der Drainstrom nach Gleichung (2.6).

$$I_D = \frac{W}{L} \mu C_{ox} (V_{GS} - V_{th}) V_{DS} \quad \text{für } V_{DS} \ll (V_{GS} - V_{th}) \quad (2.6)$$

Bestimmung der Transistorkenngrößen

Die **Ladungsträgerbeweglichkeit** μ kann sowohl im linearen als auch im Sättigungsbereich berechnet werden. Für den ersten Fall werden zwei Ableitungen nach Gleichung (2.7) definiert [18, 182].

$$\begin{aligned} g_m &= \left(\frac{\partial I_D}{\partial V_{GS}} \right)_{V_{DS}} = \frac{W}{L} C_{ox} \mu V_{DS} \\ g_d &= \left(\frac{\partial I_D}{\partial V_{DS}} \right)_{V_{GS}} \sim \frac{W}{L} C_{ox} \mu (V_{GS} - V_{th}) \\ &\quad \text{für } (V_{GS} - V_{th}) \gg V_{DS} \end{aligned} \quad (2.7)$$

g_m wird als Transkonduktanz (Steilheit), g_d als Konduktanz (elektrischer Leitwert) bezeichnet. Die Ladungsträgerbeweglichkeit kann aus diesen Gleichungen bei gegebenem V_{DS} oder V_{GS} oder aus der Änderung von g_m mit V_{DS} bzw. g_d mit V_{GS} nach Gleichung (2.8) erhalten werden.

$$\frac{dg_m}{dV_{DS}} = \frac{dg_d}{dV_{GS}} = \frac{W}{L} C_{ox} \mu \quad (2.8)$$

Im Sättigungsbereich kann die Beweglichkeit aus dem Anstieg des linearen Bereiches der Transferkennlinie (Auftragung von $I_{D,sat}^{1/2}$ gegen V_{GS}) berechnet werden.

Die **Schwellschpannung** V_{th} entspricht der Gate-Source-Spannung, bei der der Transistor einschaltet. V_{th} erhält man aus der Extrapolation des linearen Anstiegs der Transferkennlinie für $I_D = 0$. V_{th} ist bei den meisten n-leitenden organischen Halbleitern deutlich größer null. Dies wird meist mit dem Vorhandensein tiefer Fallenzustände (deep traps) oder umladbaren Grenzflächenladungen erklärt, die zunächst mit Ladungsträgern gefüllt werden müssen [18].

Eine weitere Kennzahl ist das **On/Off-Verhältnis** I_{ON}/I_{OFF} . Damit wird die Verstärkung des Transistors vom aus- zum eingeschalteten Zustand beschrieben. Leider gibt es keine einheitliche Definition des On/Off-Verhältnisses, was beim Vergleichen der Ergebnisse unterschiedlicher Arbeitsgruppen berücksichtigt werden muss. Im Rahmen dieser Arbeit wird I_{ON}/I_{OFF} als Verhältnis der Drainströme im Sättigungsbereich (ON) und bei $V_{GS} = 0V$ (OFF) für eine konstante Drain-Source-Spannung definiert. Dies ist möglich, wenn die Schwellschpannung immer größer 0 V ist.

Im Bereich kleiner Gatespannungen ($V_{GS} < V_{th}$) kann der **inverse Subthreshold-Anstieg** S (subthreshold swing, inverse subthreshold slope) nach Gleichung (2.9) bestimmt werden [18, 182].

$$S = \frac{d \lg V_{GS}}{d(I_D)} = \frac{kT}{e} \ln 10 \left(1 + \frac{C_d}{C_{ox}} \right) \quad (2.9)$$

S ist ein Maß dafür, wie schnell ein Transistor von Aus- zum An-Zustand schalten kann und gibt die notwendige Veränderung der Gatespannung zur Variation des Drainstroms um eine Größenordnung an. C_d ist die Verarmungskapazität. S sollte für einen Betrieb des Transistors bei möglichst geringen Spannungen so klein wie möglich sein. Im Idealfall beträgt S bei Raumtemperatur

$$S = \frac{kT}{e} \ln 10 \approx 60 \text{ mV/dec.}$$

Hohe Werte von S (mehrere Volt) sind auf große Konzentrationen von flachen (umladbaren) Fallenzuständen zurückzuführen [18, 182].

Sowohl On/Off-Verhältnis als auch inverser Subthreshold-Anstieg sind von der Bauteilgeometrie und den Messbedingungen abhängig, sodass ein Vergleich nur unter Angabe dieser Bedingungen möglich ist.

2.6.2 Transistoren auf Fullerenbasis

C₆₀-Feldeffekt-Transistoren auf Siliziumsubstraten

Die Gruppe um Haddon entwickelte den ersten C₆₀-Feldeffekt-Transistor 1995 [39]. Es waren die ersten Transistoren mit einer für organische n-Typ-Halbleiter hohen Ladungsträgerbeweglichkeit von 0,08 cm²/Vs. Davor gab es bereits Berichte anderer Arbeitsgruppen zum Feldeffekt des C₆₀ mit jedoch niedrigerer Ladungsträgerbeweglichkeit von $\mu = 10^{-4}$ cm²/Vs [183, 184].

Eine bottom-Gate/bottom-Kontakt-Struktur wird bei den meisten Arbeiten für den Aufbau der Transistoren verwendet. Das Substrat ist ein hochdotierter Siliziumwafer, der gleichzeitig als Gateelektrode dient. Dieser ist an der Oberfläche gezielt oxidiert, sodass eine definierte Isolatorschicht vorliegt. Auf dem Oxid werden Source- und Drainelektroden, meist aus Gold mit einer dünnen Chromschicht zur besseren Haftung, aufgebracht. Auf diese Strukturen wird abschließend C₆₀ aufgedampft. Die Charakterisierung der Transistoren erfolgt entweder im Vakuum oder unter Inertgasbedingungen, da bei Vorhandensein von Sauerstoff der Schichtwiderstand um 4 bis 5 Größenordnungen zunimmt [39, 185]. Horiuchi *et al.* berichteten 2002, dass Fulleren-schichten durch das Aufbringen einer Aluminiumoxidschicht passiviert werden [41]. Dadurch konnte der Abfall der Leitfähigkeit der Schicht bei Kontakt mit Sauerstoff verhindert und Ladungsträgerbeweglichkeiten bis 0,1 cm²/Vs erreicht werden.

Weitere Fortschritte bei der Zunahme der Ladungsträgerbeweglichkeit wurden seit 2003 vor allem durch japanische Arbeitsgruppen gezeigt [27, 42, 186, 187]. Dies wird

durch sehr langes Ausheizen der Schichten im Vakuum zur Entfernung vorhandener Verunreinigungen, insbesondere Sauerstoff, erreicht. Kobayashi *et al.* erzielten 2003 einen beachtlichen Wert von $\mu = 0,56 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [27] bei einer Schwellspannung von +17 V und einer Oxiddicke von $d_{ox} = 400 \text{ nm}$. Dieser Wert wurde von Tapponnier *et al.* bestätigt [188] und von Haddock *et al.* auf $0,65 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ gesteigert [174]. Allerdings betrug die Schwellspannung bei Haddock $V_{th} = +32 \text{ V}$ bei einer Oxiddicke von $d_{ox} = 200 \text{ nm}$ und der inverse Subthreshold-Anstieg war mit $S = 3,2 \text{ V/dec.}$ sehr hoch.

Veränderung der Bauteilstruktur der C₆₀-Transistoren

Eine weitere Verbesserung der C₆₀-Transistorcharakteristik ist nur unter Veränderung des Schichtaufbaus möglich. So verwendeten Hiroshiba *et al.* Goldelektroden, die sie mit La@C₈₂ modifizierten [187]. Dadurch konnten ohne Ausheizen eine Verbesserung der Transistoren von $\mu = 5,6 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ auf $4,8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ erreicht werden.

Die Abkehr von SiO₂ als Gate-Isolator bringt weitere Verbesserungen. Nojiri *et al.* verwendeten Aluminiumnitrid (AlN) als Gate-Isolator und konnten die Ladungsträgerbeweglichkeit von $0,02 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ auf $0,09 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ steigern.

Werden sowohl Isolator als auch Elektroden hinsichtlich der Verwendung der Strukturen für einen C₆₀-Transistor optimiert, so sind Elektronenbeweglichkeiten von mehr als $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ möglich. Die Arbeitsgruppe um Sariciftci verwendete einen organischen Isolator (Divinyl-tetramethyl-disiloxan-bis(benzcyclobuten) - [BCB]) auf strukturierten ITO-Glas-Substraten (ITO – Indium Tin Oxide) und bedampften diesen mit C₆₀ bei beheiztem Substrat. Abschließend wurden LiF/Al-Source- und Drain-Elektroden aufgedampft. Mit diesem Aufbau konnten Ladungsträgerbeweglichkeiten bis zu $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ realisiert werden [175]. Da der organische Isolator jedoch sehr dick ($2 \mu\text{m}$) aufgebracht wurde, müssen hierfür Spannungen bis zu 100 V angelegt werden.

Den bisher höchsten Wert für die Ladungsträgerbeweglichkeit von $1,4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ berichteten Yamaguchi *et al.* 2005 [43]. In einem Mehrkammer-Vakuumsystem verwendeten sie Saphir-Substrate, auf denen Al-Gateelektroden aufgedampft und Aluminiumoxid als Gateoxid aufgesputtert wurden (bottom-Gate-Struktur). Darauf wurde C₆₀ und anschließend Mg-Source- und Drain-Kontakte aufgedampft (top-Kontakt-Struktur) und die Transistoren ohne Unterbrechung des Vakuums charakterisiert. Bei Verwendung der bottom-Kontakt-Strukturen lag die Beweglichkeit lediglich bei $0,03 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, es wurden Schottky-Kontakte erhalten [189].

Die Verwendung von Polymersubstraten in Fulleren-FETs im Hinblick auf eine „flexible Elektronik“ wird ebenfalls untersucht. Kubozono *et al.* konnten unter Verwendung von Polyethylen-Terephthalat (PET) als Substrat, Polyimid als Gate-Isolator und Gold als Material für die Elektroden funktionierende Feldeffekt-Transistoren herstellen [190]. In einer bottom-Gate/bottom-Kontakt-Struktur erreichten wurden Ladungsträgerbeweglichkeiten bis $7,1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und Schwellspannungen von +7 V erreicht.

Gezielte Dotierung des C₆₀ in Transistorstrukturen

Die Dotierung der Schicht durch einen gezielten Ladungstransfer bewirkt eine Erhöhung der Ladungsträgerbeweglichkeit. Bei Indium- und Antimon-dotierten Schichten wurden 1993 von Hoshimono *et al.* Beweglichkeiten von bis 0,03 cm²/Vs festgestellt [191]. Haddon *et al.* konnten durch Dotierung der Schicht an der Substratoberfläche durch geringe Mengen von TDAE (Tetrakis(dimethylamino)ethen) eine Erhöhung der Ladungsträgerbeweglichkeit von 0,08 cm²/Vs auf 0,3 cm²/Vs und eine Erniedrigung der Schwellspannung von +15 V auf -2,7 V feststellen. Trouillas *et al.* konnten durch Dotierung mit Kalium ebenfalls eine Erhöhung der Ladungsträgerbeweglichkeit feststellen. Da die Transistoren jedoch mit Luft in Kontakt kamen, ergab sich nur eine Erhöhung von $\mu = 7 \cdot 10^{-7}$ cm²/Vs auf $1,1 \cdot 10^{-6}$ cm²/Vs.

Der Einsatz weiterer Fullerenarten in Transistorstrukturen

Neben dem weit untersuchten C₆₀ wurden weitere leere und endohedrale Fullerene in Feldeffekt-Transistoren untersucht. Auch eine Reihe derivatisierter Fullerene wurde eingesetzt. Einen kurzen Überblick über die verwendeten Materialien und die erreichten Ladungsträgerbeweglichkeiten gibt Tabelle 2.3. Die Ausnahmestellung des C₆₀ scheint bisher jedoch unerreicht.

Tabelle 2.3: Vergleich der Ladungsträgerbeweglichkeiten und des Verhaltens verschiedener Fulleren-Feldeffekt-Transistoren.

Fulleren	μ (cm ² /Vs)	Typ	Ref.
C ₆₀	1,4	normally-off	[43]
C ₇₀	0,066	normally-off	[174]
C ₈₂	$1,9 \cdot 10^{-3}$	normally-on	[44]
C ₈₄	$2,1 \cdot 10^{-3}$	normally-on	[45]
C ₈₈	$2,5 \cdot 10^{-3}$	normally-on	[192]
La ₂ @C ₈₀	$1,1 \cdot 10^{-4}$	normally-on	[46]
Dy@C ₈₂	$8,9 \cdot 10^{-5}$	normally-on	[42]
Pr@C ₈₂ (C _{2v})	$1,5 \cdot 10^{-4}$	normally-on	[192]
(C ₅₉ N) ₂	$3,8 \cdot 10^{-4}$	normally-off	[193]
C ₆₀ -Nanowhisker	$2 \cdot 10^{-2}$	normally-on	[194]
PCBM (Abb. 2.4)	10^{-2}	ambipolar	[195]

Kapitel 3

Herstellung und Charakterisierung geordneter Fullerschichten

Zur Abscheidung von C_{60} in Schichten gibt es prinzipiell zwei Wege: Die Sublimation (unter inerten Bedingungen bzw. im Vakuum) oder die Abscheidung aus der Lösung. Im Gegensatz zur Verdampfung im Hochvakuum erscheint die Schichtherstellung aus der Lösung, wie anfangs auch für Einkristalle verwendet (z.B. aus Hexan [29]), wenig sinnvoll, da hier immer Lösungsmittelmoleküle in das Gitter eingebaut werden und keine definierte Kristallstruktur erhalten wird [196–200]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher nur durch Sublimation hergestellte Schichten untersucht.

In der Verdampfungsapparatur (siehe Abschnitt 7.1) wurde C_{60} thermisch verdampft und auf verschiedene Substrate aufgebracht, wofür Materialien mit (atomar) glatter Oberfläche verwendet werden, um makroskopisch geordnete Schichten zu erhalten. Hierfür eignen sich schichtartig aufgebaute Systeme oder polierte Einkristalloberflächen. Bei ersteren lassen sich glatte Oberflächen durch die leicht vonstatten gehende Spaltung zweier Ebenen herstellen. Dies ist bei hochgeordnetem pyrolytischem Graphit (HOPG - Highly Ordered Pyrolytic Graphite) und Schichtsilikaten wie Glimmer der Fall. Beide Systeme wurden im Rahmen dieser Arbeit untersucht. Des Weiteren wurden Siliziumsubstrate (Wafer) verwendet, die ebenfalls sehr glatte, einkristalline Oberflächen aufweisen. Eine möglichst geringe Gitterabweichung zwischen Substrat und Fullerit ist eine weitere Voraussetzung für hochgeordnete heteroepitaktische Schichten. Die Wechselwirkungen zwischen C_{60} und Substrat spielen für das Schichtwachstum eine entscheidende Rolle.

3.1 Herstellung von C_{60} -Schichten auf HOPG

Graphit eignet sich aufgrund der geringen Gitterabweichung von ca. 2 % hervorragend für die heteroepitaktische Herstellung von C_{60} -Schichten. Die Gitterkonstante für Graphit beträgt $a = 0,246 \text{ nm}$, der Abstand zweier C_{60} -Moleküle im Buckminsterfullerit

beträgt 1,002 nm [47]. Bei HOPG erhält man atomar glatte Oberflächen durch einfaches „Abziehen“ einer Graphitlage von der Kristalloberfläche. Diese sind nur schwach gebunden und können leicht gegeneinander verschoben werden.

3.1.1 Der Einfluss der Substrattemperatur auf die Topographie der C_{60} -Schichten auf HOPG

Allgemein gilt für die Dünnschichtherstellung, dass mit beheizten Substraten größere Kristallite in nanokristallinen Schichten und ein besseres Schichtwachstum in epitaktischen Systemen erreicht werden [47, Kap. 9.2]. Da C_{60} schon bei relativ geringen Temperaturen wieder von der Substratoberfläche sublimiert, kann nur im Temperaturbereich von 150 - 200 °C gearbeitet werden [47, 201].

Zunächst wurde C_{60} auf ungeheizte HOPG-Substrate aufgedampft. Wie in Abbildung 3.1 zu sehen, entstehen dabei Kristallite mit einer lateralen Ausdehnung von 70 nm bis 100 nm. Dies ähnelt den polykristallinen Schichten, die Haddon *et al.* [40] beim ersten C_{60} -Feldeffekt-Transistor erhielten, wobei Silizium als Substrat verwendet wurde.

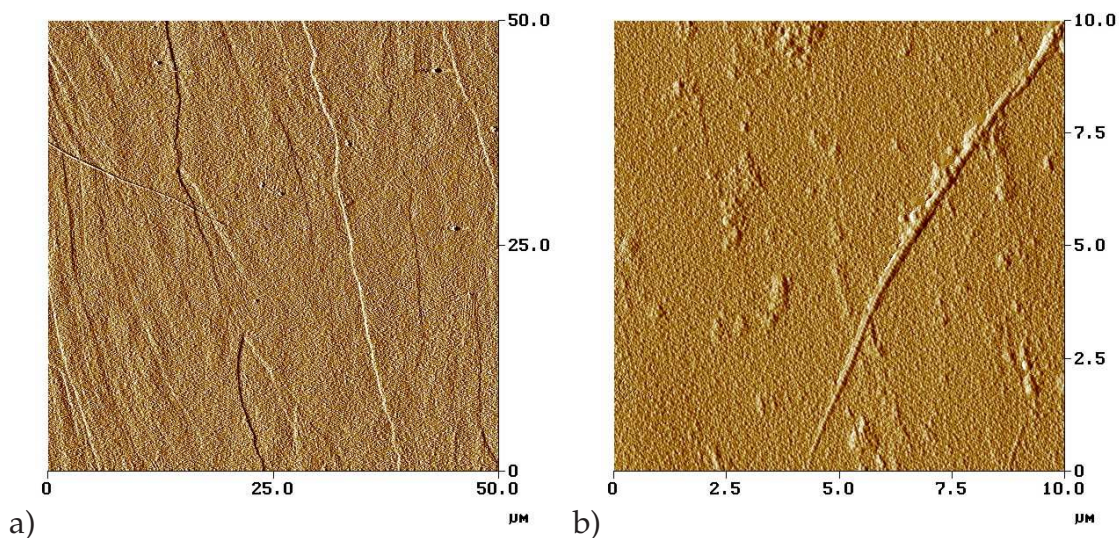


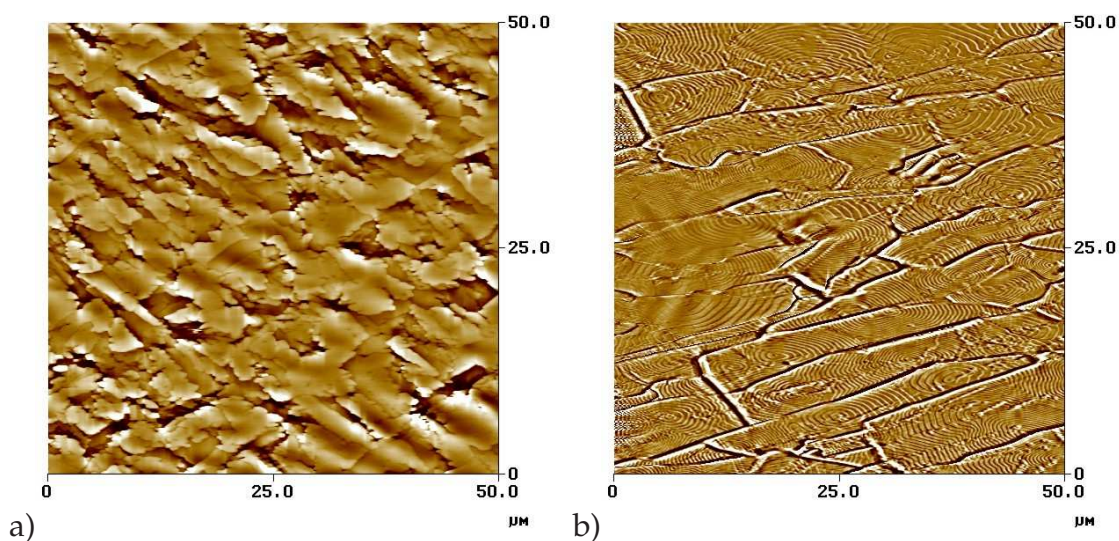
Abbildung 3.1: AFM-Aufnahmen von 300 nm dicken C_{60} -Schichten auf HOPG. Die Substrate wurden nicht geheizt, $T_S \approx 25$ °C (Raumtemperatur). a) 50 µm x 50 µm, b) 10 µm x 10 µm.

In früheren Arbeiten zur Bedampfung von HOPG-Substraten mit der Bendix-Apparatur (Glasglocke) ist für die Substrattemperatur ein Bereich von 200 °C bis 240 °C angegeben [38, 202]. Nach Ersatz der verwendeten Halogenlampe zur Substratbeheizung durch einen Keramik-Flächenheizer und genauerer Positionierung des Thermoelementes zur Temperaturkontrolle wurde die Substrattemperatur T_S im Bereich von 200 °C bis 240 °C variiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 3.1 zusammengefasst. Die Kristallitgröße steigt mit zunehmender Substrattemperatur. Dies ist auf die höhere Beweglichkeit des C_{60} auf der Oberfläche zurückzuführen. Wenn die Bedampfung sehr lang-

Tabelle 3.1: Übersicht der erhaltenen Kristallitgrößen für C₆₀ auf HOPG in Abhängigkeit von der Substrattemperatur (T_S).

T _S / °C	laterale Kristallitgröße	Bemerkungen
25	80-100 nm	„polykristallin“
200	7-10 µm	keine Terrassen sichtbar
205	15-20 µm	
210	bis 50 µm	Spiralförmiges Wachstum, C ₆₀ -Terrassen
220	bis 50 µm	geringere Schichtdicken
≥ 225	–	Desorption des C ₆₀

sam begonnen wird (für die erste Monolage ca. 30 Minuten), haben die Fullerenmoleküle genügend Zeit, sich auf der Oberfläche des Graphits zu ordnen. Durch die moderaten Aufdampfgeschwindigkeiten von maximal 0,3 Å/s können große geordnete Bereiche erhalten werden. Bei Substrattemperaturen von $210\text{ °C} \leq T_S \leq 220\text{ °C}$ werden geordnete Schichten mit großer lateraler Ausdehnung (bis zu 50 µm) erhalten. In Abbildung 3.2 sind Schichten von 300 nm Schichtdicke bei unterschiedlicher T_S dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei T_S = 210 °C (Abb. 3.2b) molekular flache C₆₀-Terrassen und größere Kristallite im Gegensatz zu T_S = 200 °C (Abb. 3.2a) erhalten werden. Spiralförmiges Wachstum der Terrassen ist im unteren Teil der Abbildung 3.2b deutlich sichtbar. Ein solches Wachstum ist ebenfalls von Fujita *et al.* für Fulleren-schichten auf HOPG mit mehr als 20 nm Dicke beobachtet worden [203]. Durch die weitere Steigerung der Substrattemperatur wird die kinetische Energie der Fulleren-

**Abbildung 3.2:** AFM-Aufnahmen von C₆₀-Schichten (300 nm dick) auf HOPG unter Variation der Substrattemperatur: a) T_S = 200 °C und b) T_S = 210 °C.

moleküle jedoch so hoch, dass sie wieder von der Oberfläche desorbieren. Bei $T_S \geq 225^\circ\text{C}$ sind trotz theoretisch aufgedampfter Schichtdicke von 300 nm nur noch vereinzelte Inseln von C_{60} zu beobachten.

Die Positionierung des Thermoelementes zur Ermittlung der Substrattemperatur ist für den Vergleich von Fullerenschichten aus verschiedenen Bedampfungssystemen von entscheidender Bedeutung. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Heizer mit unterschiedlicher Geometrie in der Verdampfungsanlage Univex 300 (Leybold Vacuum, Köln) eingesetzt. Die Temperatur wurde jeweils an der dem Heizer zugewandten Seite gemessen. Für den Halogen-Strahlungsheizer wurde das Thermoelement leicht oberhalb der Substrate positioniert, bei dem Keramik-Flächenheizer war es in direktem Kontakt mit dem HOPG-Substrat. Aufgrund dieser verschiedenen Positionen ergaben sich unterschiedliche optimale Temperaturen: Für den Halogen-Strahlungsheizer 220°C , für den Keramik-Flächenheizer 210°C . Mit der Positionierung des Thermoelementes lässt sich auch die Angabe von $200^\circ\text{C} - 240^\circ\text{C}$ für die früheren Arbeiten mit der Bendix-Anlage erklären: Je weiter das Thermoelement von der zu bedampfenden Substratoberfläche entfernt ist, umso höher muss die Regeltemperatur des Substratheizers gewählt werden. Eine exakt einstellbare Positionierung ist daher entscheidend für die Reproduzierbarkeit der Schichtherstellung.

3.1.2 Einfluss der Substratqualität auf die Topographie der C_{60} -Schichten auf HOPG

Als entscheidend für das Schichtwachstum hat sich neben einer optimierten Substrattemperatur und einer hierfür möglichst geringen Aufdampfgeschwindigkeit die Substratqualität erwiesen. An der Substratoberfläche vorhandene Fehler setzen sich im Schichtwachstum fort, sodass bei Verwendung unterschiedlicher HOPG-Qualitäten verschieden große Domänen in der Fullerenschicht erhalten werden. Diese Fehler sind zum einen auf im Rasterkraftmikroskop sichtbare Stufen, die aus einer bis zu mehreren Dutzend Atomlagen bestehen, und zum anderen auf die an der Oberfläche vorhandenen Korngrenzen des Graphits zurückzuführen. So wird das Domänenwachstum des C_{60} immer von den Graphit-Korngrenzen begrenzt. Dies tritt nicht nur bei HOPG auf. Kim *et al.* konnten bei C_{60} -Schichten auf KBr (001) zeigen, dass die Kristallite an Gitterversetzungen wachsen [204]. Gleiches wurde für GaAs [205] und MoS_2 [58] als Substrat beobachtet. Die untersuchten HOPG-Qualitäten sind in Tabelle 7.1, S. 138 aufgeführt.

Der Einfluss der Substratqualität ist beim Vergleich der Qualitäten SPI1 (hohe Qualität) bis SPI3 (niedere Qualität) deutlich sichtbar. Mit zunehmender Substratqualität vergrößert sich der Abstand zwischen den Graphitstufen. Dies bedingt eine Ausdehnung der Kristallite zwischen den Stufen von $5\text{ }\mu\text{m}$ bei SPI2 und SPI3 (Abb. 3.3a und 3.3b) hin zu $15\text{ }\mu\text{m}$ bei SPI1 (Abb. 3.3c). Eine deutliche Steigerung ist bei der Qualität ZYA festzustellen: Trotz nominell gleichen Kenndaten von SPI1 und ZYA ist die laterale Ausdehnung der Fullerenkristallite bei ZYA-Substraten orthogonal zu den Graphitstufen doppelt so groß. Die geringere Defektdichte bewirkt auch ein besseres Wachstum parallel zu den Stufen: Je weniger Stufen vorhanden sind, desto weniger Keime,

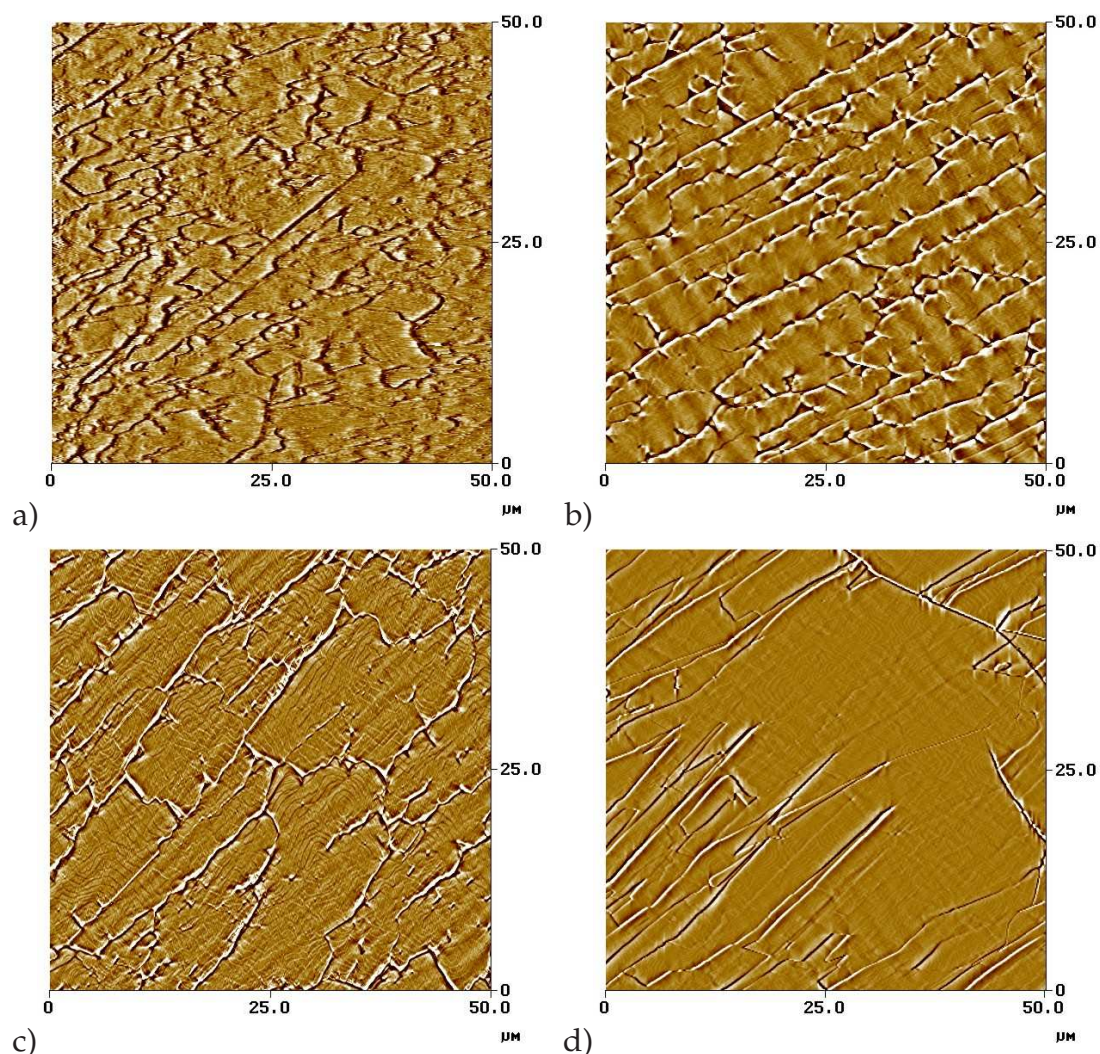


Abbildung 3.3: AFM-Aufnahmen von C_{60} -Schichten auf HOPG mit zunehmender Substratqualität: a) niedere (SPI3), b) mittlere (SPI2), c) hohe (SPI1) und d) beste Qualität (ZYA).

die zu Inseln und Kristalliten heranwachsen, treten auf. Dies führt dazu, dass die laterale Ausdehnung der Kristallite parallel zu den Stufen mit dem Abstand wächst. So können auf HOPG mit ZYA-Qualität einkristalline Bereiche mit bis zu 50 μm lateraler Ausdehnung erhalten werden. Die für die unterschiedlichen Substrate erhaltenen Kristallitgrößen sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst. Auch beim Abspalten der Schichten („Cleaving“) zeigen die ZYA-Substrate eine deutlich bessere Qualität als die SPI1-Substrate. Es sind fast immer komplette, geschlossene Graphitschichten ablösbar. Dies ist insbesondere für die Herstellung von Dünnschichtelektroden für die Spektroelektrochemie von Bedeutung. Es können geordnete Schichten bei den genannten Substrattemperaturen auf HOPG aufgedampft werden, die anschließend mittels Laminierfolie als Film-Arbeits Elektrode im Ganzen abgezogen werden können. Diese sind mechanisch stabil und aufgrund ihrer geringen Abmessungen in optischen Küvetten einsetzbar.

Tabelle 3.2: C_{60} -Kristallitgrößen in Aufdampfschichten in Abhängigkeit vom HOPG-Substrat bei $T_S = 220\text{ °C}$.

HOPG-Qualität	laterale Kristallitgröße	
	\perp HOPG-Stufen	\parallel HOPG-Stufen
SPI1	10 - 15 μm	bis zu 30 μm
SPI2	4 - 5 μm	bis zu 20 μm
SPI3	2 - 5 μm	bis zu 15 μm
ZYA	20 - 30 μm	bis zu 50 μm

3.1.3 Herstellung von C_{60} -Schichten auf HOPG mit unterschiedlicher Schichtdicke

Die Schichtdicke wurde von sehr dünnen Filmen (5 nm) bis zu 300 nm variiert. Die Graphitsubstrate wurden dabei auf eine konstante Substrattemperatur von $T_S = 220\text{ °C}$ beheizt, da für diese Untersuchungen der Halogenheizer verwendet wurde. In Abbildung 3.4 a) ist eine Schicht mit nomineller Dicke von 5 nm (ca. fünf Monolagen) gezeigt. Es bildet sich keine geschlossene Schicht, sondern es entstehen C_{60} -Inseln. Die

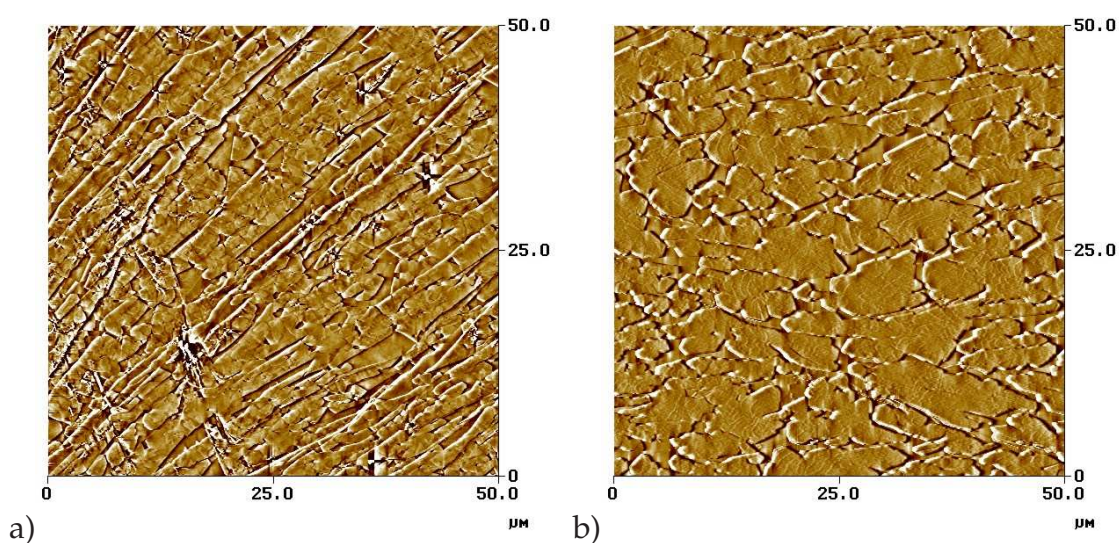


Abbildung 3.4: AFM-Aufnahmen von C_{60} -Schichten auf HOPG mit unterschiedlicher Schichtdicke: a) 5 nm, b) 50 nm Schichtdicke ($T_S = 220\text{ °C}$).

Wechselwirkung des C_{60} mit der Graphitoberfläche ist bei diesen Temperaturen geringer als zwischen den C_{60} -Molekülen untereinander. Für geschlossene Schichten müsste die Substrattemperatur gesenkt werden, wodurch die Beweglichkeit der Fullerenmoleküle auf der Oberfläche jedoch deutlich abnimmt (siehe Abschnitt 3.1.1) und weniger geordnete Schichten erhalten werden. Mit zunehmender Schichtdicke bleibt das Verhältnis von bedeckter Substratoberfläche zu freier Oberfläche zunächst konstant,

die Inseln wachsen nur in der Dicke, nicht parallel zur Oberfläche, wie in Abbildung 3.4b sichtbar. Hier ist ein Fullerenfilm mit einer nominellen Dicke von 50 nm gezeigt. Die isolierten C_{60} -Inseln und auch größere unbenetzte Bereiche der Substratoberfläche sind erkennbar.

Mit weiterer C_{60} -Bedampfung wachsen die Inseln auch in der Breite und nicht nur in der Höhe. Wie bereits bei den oben genannten Untersuchungen ist das Wachstum durch die Graphitstufen begrenzt, hier treffen wachsende Inseln oder Kristallite aufeinander. Die größten einkristallinen Bereiche können für Schichten mit 100 nm Dicke erhalten werden (siehe Abb. 3.5a). Die C_{60} -Inseln können eine maximale laterale Ausdehnung von bis zu 50 μm erreichen.

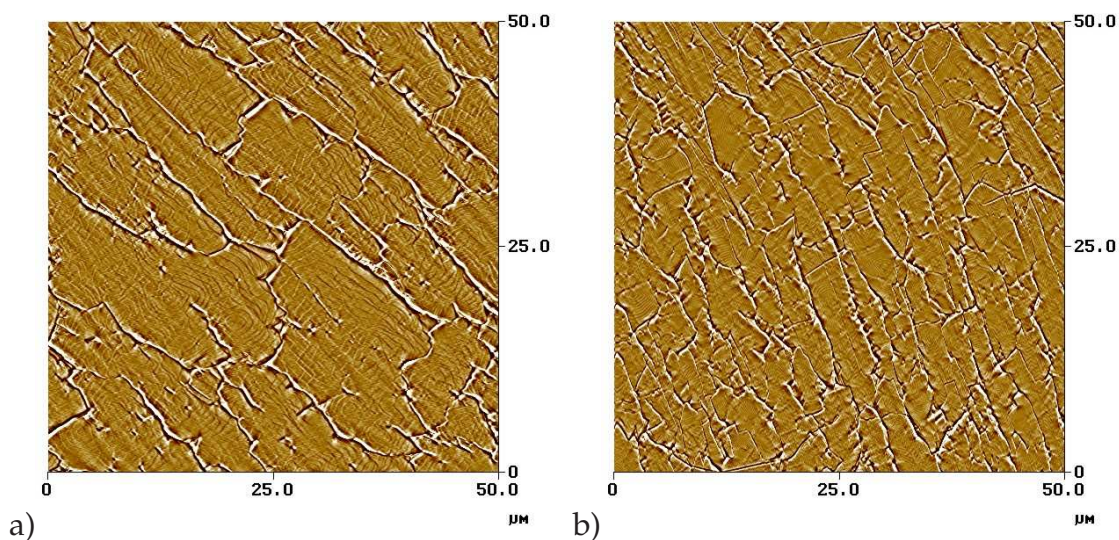


Abbildung 3.5: AFM-Aufnahmen von C_{60} -Schichten auf HOPG mit zunehmender Schichtdicke: a) 100 nm, b) 300 nm Schichtdicke ($T_S = 220^\circ\text{C}$).

Die Betrachtung der 100 nm dicken Schichten im Lichtmikroskop (siehe Abb. 3.6) zeigt jedoch, dass diese Filme die Graphitoberfläche noch nicht vollständig bedecken. Daher wurden dickere Schichten mit 200 nm und 300 nm Dicke hergestellt. Mit Zunahme der Schichtdicke setzt jedoch kein weiteres Wachstum der größeren Kristallite auf Kosten der kleineren ein, wie es für andere Systeme beobachtet werden konnte. Die maximale Inselgröße verringert sich um ca. 10 μm parallel zu den Schichten. Bei 200 nm C_{60} werden nahezu geschlossene Filme erhalten. Im Lichtmikroskop ist nur noch ein sehr geringer Anteil freier Graphitoberfläche sichtbar (Abb. 3.6c). Die Größe der einkristallinen Bereiche bleibt auch mit weiterer Zunahme der Schichtdicke auf 300 nm konstant, die laterale Ausdehnung beträgt 10 μm bis 15 μm zwischen den Graphitstufen und bis maximal 40 μm parallel zu den Stufen.

Um bei der elektrochemischen Nanostrukturierung die Eigenschaften des C_{60} -Films ohne Einfluss der Graphitoberfläche untersuchen zu können, wurden für die elektrochemischen Untersuchungen C_{60} -Schichten mit mindestens 250 nm Dicke verwendet.

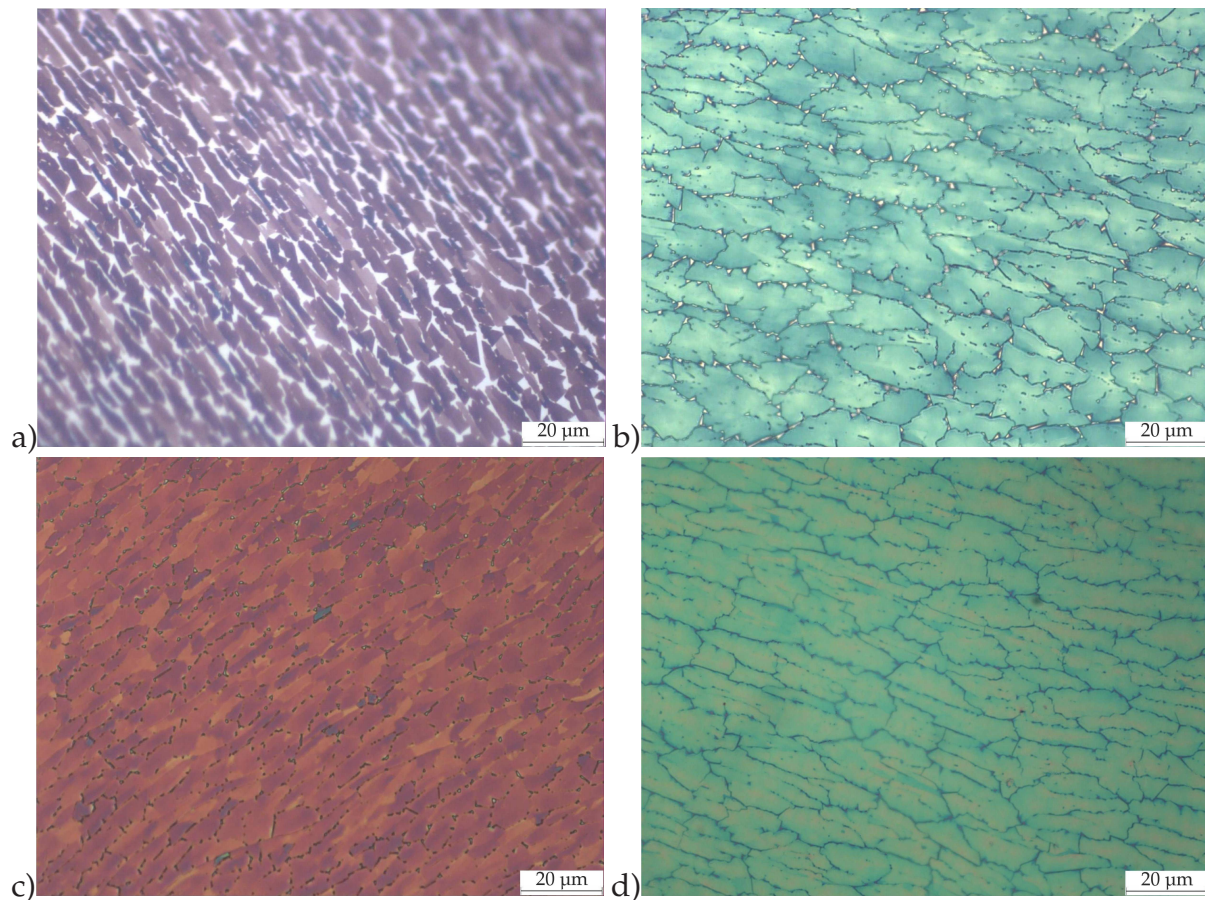


Abbildung 3.6: Lichtmikroskopische Aufnahmen bei 1000facher Vergrößerung von C_{60} -Schichten auf HOPG ($T_S = 220\text{ °C}$) mit zunehmender Schichtdicke: a) 50 nm, b) 100 nm, c) 200 nm und d) 300 nm.

3.2 Herstellung geordneter C_{60} -Schichten auf Glimmer

HOPG-Substrate sind sehr gut für die Untersuchung von Fullerenfilmen in der elektrochemischen Nanostrukturierung geeignet, da das gesamte Substrat als Kontakt zum C_{60} dient. Für den Einsatz von geordneten Fullerenschichten in Feldeffekt-Transistoren muss jedoch ein isolierendes Substrat verwendet werden, um laterale Transistorstrukturen verwenden zu können. Dabei sollten wiederum möglichst geordnete Schichten erhalten werden, um die Anzahl der Korngrenzen im Transistorkanal möglichst gering zu halten. Als dafür geeignetes Material wurde Glimmer ausgewählt. Da es sich hier um ein Schichtsilikat handelt, lassen sich geeignete, saubere Oberflächen durch das Spalten zweier Silikatschichten mit geringem Aufwand herstellen.

Die Gitterabweichung von Glimmer (Muskovit) zum C_{60} -Gitter ist mit 3,4 % größer als bei HOPG ($a_0(\text{Muskovit}) = 0,521\text{ nm}$). Es ist aber ebenfalls sehr gut für heteroepitaktische C_{60} -Schichten geeignet [59]. Stifter *et al.* fanden als Optimum für die Schichtherstellung eine Substrattemperatur von $T_S = 140\text{ °C}$ und eine Aufdampfrate von

0,5 Å/s [206]. Dies ist für Schichten bis 150 nm geeignet. Dabei unterscheidet sich jedoch der Aufbau der Stiftherschen Apparatur von der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten: Sie arbeiteten mit einem kleinen evakuierten Volumen und beheizten Wänden, der „Hot wall epitaxy“. Dies bringt jedoch den Nachteil mit sich, dass immer nur ein Substrat bedampft werden kann und somit kein direkter Vergleich exakt gleich hergestellter Proben, z.B. durch unterschiedliche elektrochemische Behandlung, möglich ist. Der Bedarf an zu verdampfendem Material ist dafür deutlich geringer, was gerade bei teuren oder nur in geringen Mengen synthetisierbaren Materialien von Vorteil ist. Die in [206] angegebenen Werte wurden als Anhaltspunkt für die Bedampfungen auf Glimmer verwendet.

3.2.1 Der Einfluss von Substrattemperatur und -dicke auf die Topographie von C_{60} -Schichten auf Glimmer

Wie bei den Schichten auf Graphit wurde zunächst auf unbeheizte Substrate aufgedampft. Bei Raumtemperatur entstehen 70 nm - 100 nm große Kristallite. Eine 100 nm dicke Schicht ist in Abbildung 3.7a abgebildet. Die so erhaltenen Schichten auf Glimmer sind vergleichbar mit den Schichten auf HOPG bei Raumtemperatur (siehe Abschnitt 3.1). Die Beweglichkeit der C_{60} -Moleküle auf der Oberfläche ist relativ gering, sodass die Wechselwirkung des C_{60} mit dem jeweiligen Substrat keinen entscheidenden Einfluss auf die erhaltene Kristallitgröße hat.

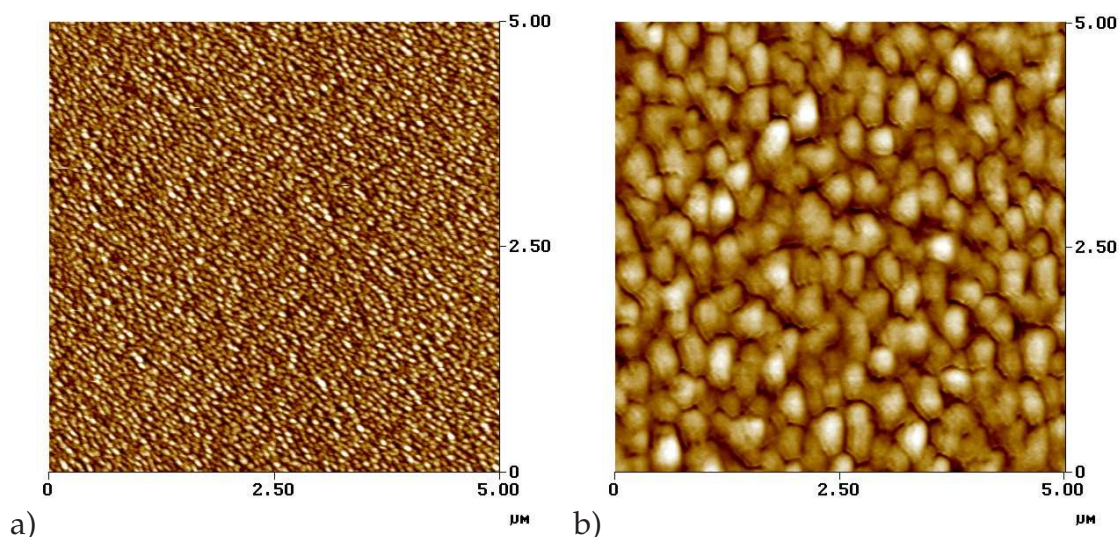


Abbildung 3.7: AFM-Aufnahmen von C_{60} -Schichten auf Glimmer: a) 100 nm Dicke bei Raumtemperatur, b) 50 nm Dicke bei $T_S = 110\text{ °C}$ aufgedampft.

Zur Optimierung der Schichttopographie wurde die Substrattemperatur um die von Stifter *et al.* [206] gefundene Temperatur variiert. Es wurde der Temperaturbereich von 110 °C bis 215 °C untersucht (Abb. 3.7b, Abb. 3.8 und Abb. 3.9). Bei 110 °C entstehen bereits deutlich größere Kristallite als bei Raumtemperatur (Abb. 3.7), die laterale

Ausdehnung ist um den Faktor 5 größer. Im Bereich 150 °C bis 190 °C zeigen die erhaltenen Schichten eine nahezu konstante Kristallitgröße von bis zu 1,5 µm. Auffällig ist jedoch, dass mit zunehmender Temperatur eine verstärkte Inselbildung stattfindet. Dies ist in Abbildung 3.8 dargestellt. Die bei $T_S = 160$ °C hergestellte Schicht ist bei 10 nm Schichtdicke nahezu vollständig geschlossen. Bei 190 °C Substrattemperatur sind deutlich isolierte Inseln und entsprechende Zwischenräume mit freier Substratoberfläche erkennbar.

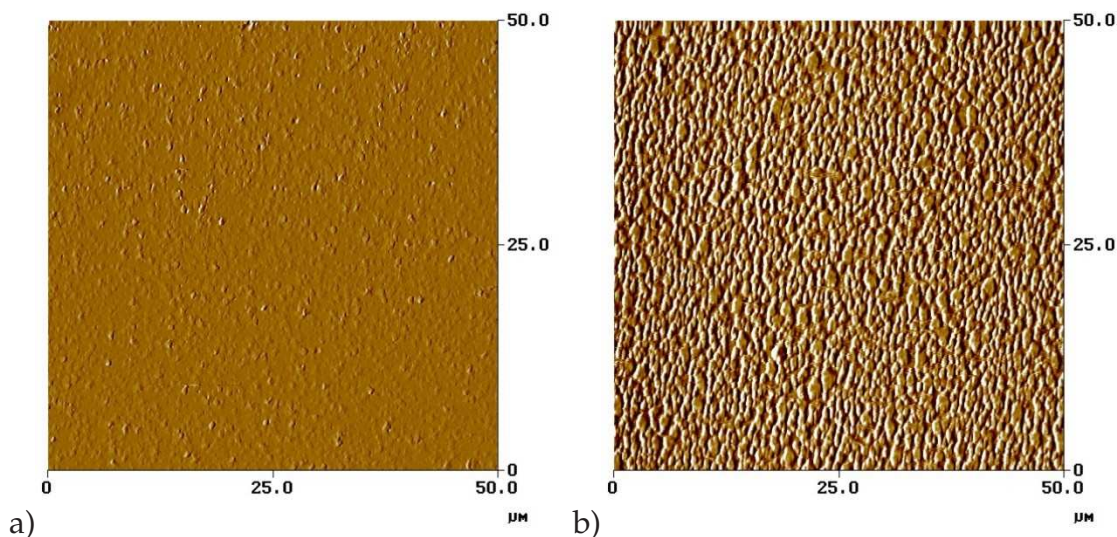


Abbildung 3.8: AFM-Aufnahmen von C_{60} -Schichten (10 nm Dicke) auf Glimmer: a) $T_S = 160$ °C, b) $T_S = 190$ °C.

Oberhalb von 190 °C ändert sich die Topographie der Schichten. Bei 200 °C entstehen deutlich größere Kristallite, die bis zu 5 µm laterale Ausdehnung aufweisen (siehe Abb. 3.9a). Dies ist der Bereich größter Beweglichkeit mit hoher kinetischer Energie des adsorbierten C_{60} . Bei Temperaturen von 210 °C und darüber reicht die zugeführte Energie aus, um die Fullerenmoleküle wieder von der Substratoberfläche zu desorbieren. Der Effekt der Inselbildung aufgrund geringer Wechselwirkungen des C_{60} mit dem Glimmer ist bei $T_S \geq 190$ °C immer erkennbar. Die einzelnen Kristallite weisen hexagonale Strukturen auf. Signifikante Veränderungen im Bereich um 200 °C wurden auch von Sitter *et al.* mittels Röntgenbeugung festgestellt [207].

Die Schichtdicke wurde analog zu den Versuchen mit HOPG-Substraten bei der optimalen Temperatur von $T_S = 200$ °C variiert. In Abbildung 3.9 sind AFM-Aufnahmen einer 50 nm und einer 300 nm dicken Fullerschicht dargestellt. Es tritt eine Verringerung der Kristallitgröße wie auf HOPG ein, bei 300 nm Schichtdicke sind die einkristallinen Bereiche deutlich kleiner als bei 50 nm dicken Schichten. Die hexagonalen Strukturen sind bei zunehmender Schichtdicke noch deutlicher erkennbar (Abb. 3.9b). Es zeigt sich jedoch, dass die Schichten mit 300 nm Schichtdicke auch bei 200 °C Substrattemperatur nicht geschlossen sind. Für einen Einsatz in der elektrochemischen Nanostrukturierung oder in Transistorstrukturen sind sie daher nicht geeignet. Nur geschlossene Filme garantieren einen guten Ladungsträgertransport im Transistorkanal.

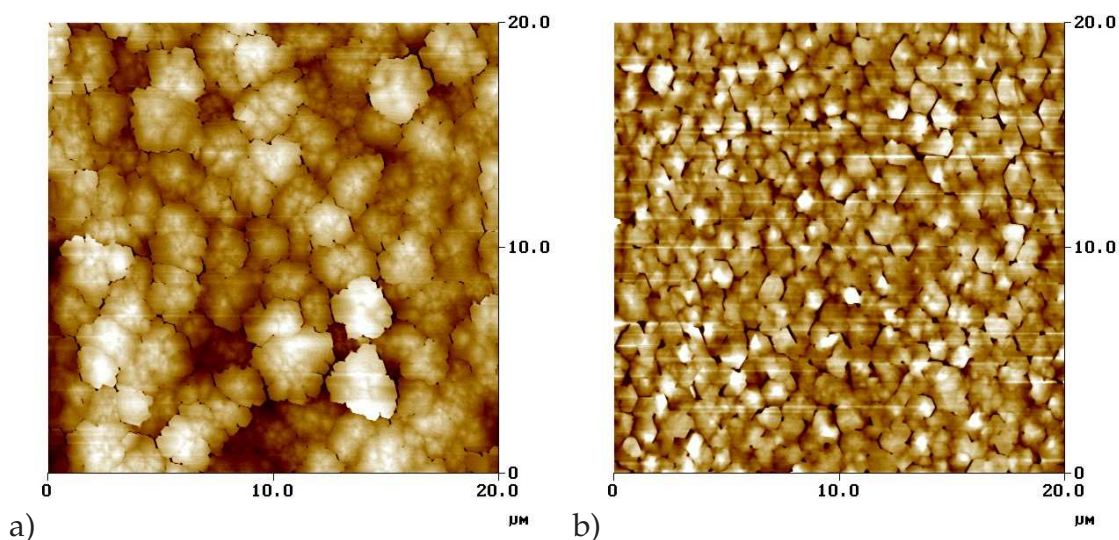


Abbildung 3.9: AFM-Aufnahmen von C_{60} -Schichten auf Glimmer bei $T_S = 200\text{ °C}$ mit zunehmender Schichtdicke: a) 50 nm und b) 300 nm. Die hexagonale Kristallitstruktur ist bei beiden Schichtdicken deutlich erkennbar.

Während der elektrochemischen Charakterisierung nicht geschlossener Filme besteht die Gefahr von (Neben-) Reaktionen an freier Kontaktfläche (im Fall von Glimmer die aufgedampften Goldkontakte, siehe Abschnitt 3.2.3) anstatt der Reduktion des C_{60} . Daher wurden die weiteren Fullerenfilme auf Glimmer bei $T_S = 160\text{ °C}$ aufgedampft. Bei dieser Substrattemperatur entstehen geschlossene Schichten bei Kristallitgrößen bis zu $1,5\text{ µm}$ (Abb. 3.8a). Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit sind in Tabelle 3.3 kurz zusammengefasst.

Die Schichtdicke zeigt einen ähnlichen Einfluss wie bei C_{60} -Schichten auf HOPG. Mit zunehmender Dicke des Films oberhalb 50 nm nimmt die Kristallitgröße wieder ab. Der Einfluss des Substrates wurde ebenfalls untersucht. Im Gegensatz zum Graphit

Tabelle 3.3: Übersicht der erhaltenen Kristallitgrößen für C_{60} auf Glimmer in Abhängigkeit von der Substrattemperatur (T_S).

$T_S / \text{°C}$	laterale Kristallitgröße	Bemerkungen
25	70-100 nm	„polykristallin“
110	350-550 nm	
160-175	bis $1,5\text{ µm}$	bei höherer Aufdampftrate hexagonale C_{60} -Kristallite
190	bis $1,5\text{ µm}$	keine geschlossenen Schichten
200	bis 5 µm	auch bei dickeren Filmen (300 nm) keine geschlossenen Schichten
≥ 210	–	Desorption des C_{60}

zeigt die Substratqualität jedoch keinen Einfluss auf die Schichtqualität, die Kristallitgröße ist bei höchster Qualität (ASTM-V1) und geringerer Qualität (ASTM-V5) nahezu gleich. Das kann mit den geringeren Wechselwirkungen zwischen C_{60} und Glimmer erklärt werden. Außerdem wird Glimmer in der Qualität optisch nach sichtbaren farblichen Einschlüssen (u.a. Gasblasen) definiert. Die Lufteinschlüsse können spätestens während des Ausheizens im Vakuum entweichen. Die sichtbaren Einschlüsse müssen nicht in der obersten Schicht liegen, somit ist kein direkter Einfluss auf die Oberfläche und die aufgedampften Fullerenschichten erkennbar.

3.2.2 Der Einfluss der Bedampfungsgeschwindigkeit auf die Topographie von C_{60} -Schichten auf Glimmer

Neben dem Einfluss der Substrattemperatur und der Schichtdicke wurde der Einfluss der Bedampfungsrate untersucht. Diese Untersuchungen wurden bei der optimierten Substrattemperatur von $T_S = 160\text{ °C}$ durchgeführt. Im Gegensatz zu den Bedampfungen auf Graphit, wo das langsame Aufdampfen zu großen Kristalliten führt, zeigt sich bei den Schichten auf Glimmer ein anderes Bild. Bei 160 °C und maximal $0,3\text{ Å/s}$ sind keine geordneten Strukturen erkennbar und es entstehen Domänen mit maximal $1,5\text{ µm}$ lateraler Ausdehnung. Mit der Verdoppelung der Aufdampftrate auf $0,6\text{ Å/s}$ wird eine bessere Schichttopographie erhalten. In Abbildung 3.10 sind eine bei $0,3\text{ Å/s}$ aufgedampfte und eine bei $0,6\text{ Å/s}$ aufgedampfte Schicht dargestellt. Bei der höheren Bedampfungsgeschwindigkeit sind hexagonale Kristallite erkennbar. Die so erhaltenen Schichten ähneln den bei 200 °C erhaltenen Schichten. Ein Vorteil der Bedampfungen bei niedrigerer Temperatur ist die geschlossenere Schichtbildung.

Die Ergebnisse zu C_{60} -Schichten auf Glimmer stehen im Gegensatz zu den Ergebnissen

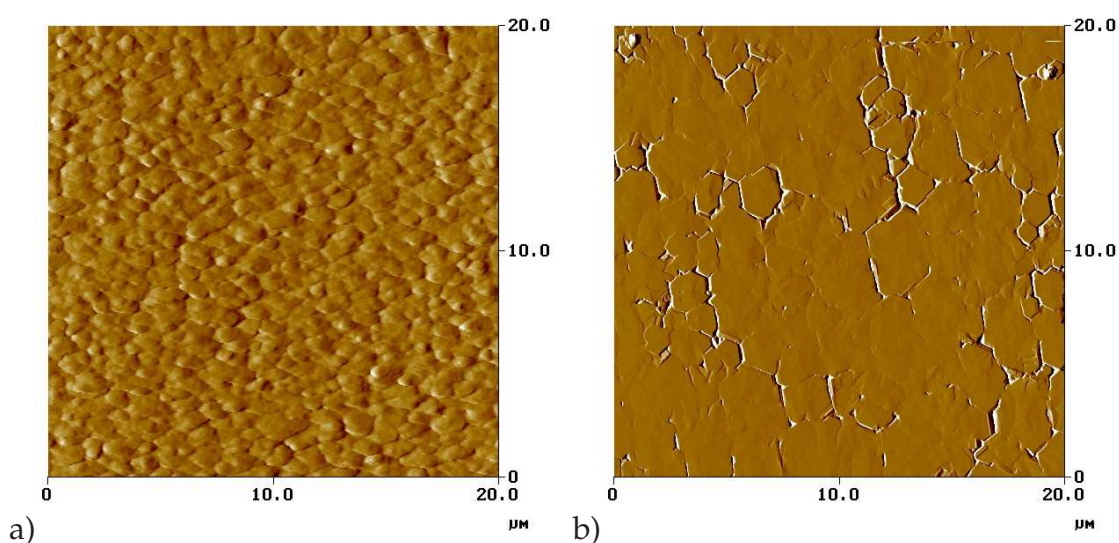


Abbildung 3.10: AFM-Aufnahmen von C_{60} -Schichten auf Glimmer mit unterschiedlicher Bedampfungsgeschwindigkeit: a) $0,3\text{ Å/s}$, b) $0,6\text{ Å/s}$ bei $T_S = 160\text{ °C}$.

von Haluška und Kuzmany [208]. So konnte in [208] kein Wachstum isolierter Inseln auf Glimmer im gleichen Substrattemperaturbereich (300 K - 500 K) festgestellt werden. Außerdem stellten sie bei erhöhter Verdampfertemperatur eine höhere Anzahl an Kristallisationskeimen fest. Aus einer höheren Verdampfertemperatur ergibt sich eine höhere Bedampfungsrate, mehr Keime bedeutet bei gleicher Substrattemperatur die Ausbildung kleinerer Kristallite. Das widerspricht den hier erhaltenen Ergebnissen, allerdings sind in [208] keine Angaben zur Schichtdicke enthalten. Übereinstimmend mit der vorliegenden Arbeit fanden Haluška und Kuzmany jedoch bei zunehmender Substrattemperatur eine Abnahme der Konzentration an Kristallisationskeimen und damit einhergehend eine Zunahme der Kristallitgröße.

3.2.3 Herstellung geordneter C_{60} -Schichten auf Glimmer mit Goldkontakten

Für die Untersuchung der elektrochemischen Nanostrukturierung von Fullerschichten auf Glimmer wurden auf frisch gespaltene Glimmersubstrate Goldkontakte aufgedampft, um die Fullerschicht für die elektrochemischen Untersuchungen zu kontaktieren. Durch eine Schattenmaske wird eine Vier-Elektroden-Struktur mit 350 μm Elektrodenbreite und 300 μm Elektrodenabstand, die auch zur Leitfähigkeitsmessung genutzt werden kann, erhalten. Dazu wird zunächst eine 5-7 nm dicke Chromschicht als Haftvermittler und anschließend eine 50 nm Goldschicht mittels Elektronenstrahlverdampfung aufgebracht. Auf die so erhaltenen strukturierten Substrate wurde bei den optimierten Aufdampfbedingungen ($T_S = 160^\circ\text{C}$, Bedampfungsrate max. $0,6 \text{ \AA/s}$) C_{60} aufgedampft. Die anschließenden AFM-Untersuchungen sind in Abbildung 3.11 dargestellt. Zwischen den Goldstreifen werden die gleichen Ergebnisse wie bei Schich-

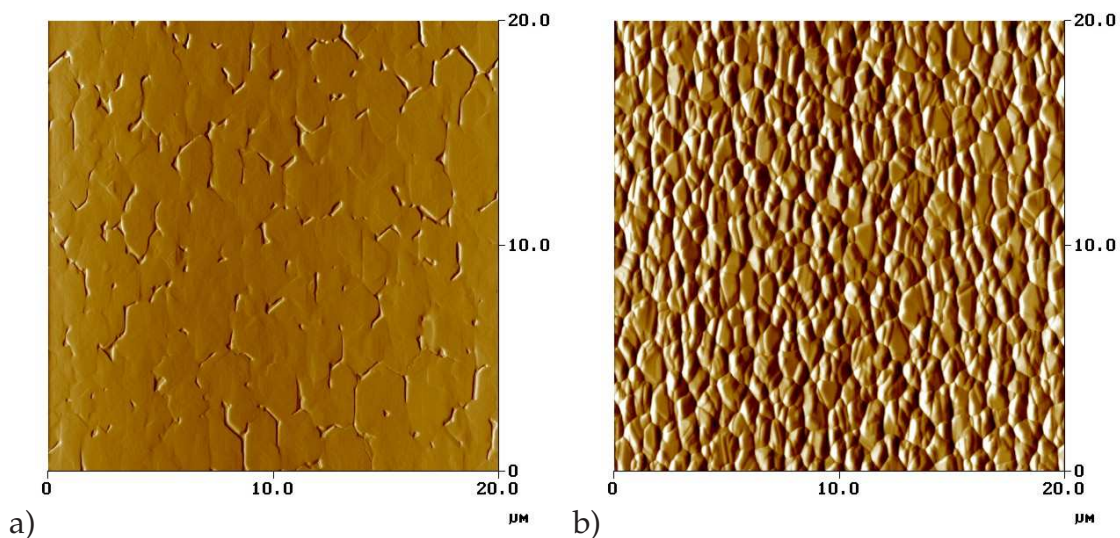


Abbildung 3.11: AFM-Aufnahmen einer 300 nm dicken C_{60} -Schicht auf Glimmer. a) C_{60} zwischen den Elektroden auf Glimmer und b) auf einem Goldkontakt ($T_S = 160^\circ\text{C}$).

ten ohne Kontakte erhalten (Abb. 3.11a). Auf dem Goldkontakt zeigt sich ein anderes Bild (Abb. 3.11b). Die maximale Kristallitgröße ist etwas geringer als auf reinem Glimmer ($< 1 \mu\text{m}$). Das ist darauf zurückzuführen, dass Gold nicht heteroepitaktisch auf Glimmer wächst und somit keine ausgedehnten einkristallinen Bereiche erhalten werden. So konnte Fartash durch Röntgenbeugung zeigen, dass die Kohärenzlängen von C_{60} und Gold bei ähnlichen Substraten (C_{60} auf Gold auf Glimmer mit Silber als Haftvermittler) vergleichbar sind [209]. Das Wachstum ist durch das Substrat begrenzt. Die Fullerenschichten auf den Kontakten erscheinen rauer als die Schicht auf Glimmer. Die hexagonale Struktur der Kristallite ist weiterhin vorhanden, aber unregelmäßiger ausgeprägt als auf Glimmer. Dies ist auf die Polykristallinität der Goldschicht und auf die Gold- C_{60} -Wechselwirkungen zurückzuführen. Letztere sind stärker ausgeprägt als die Wechselwirkungen zwischen C_{60} und Glimmer.

3.3 Herstellung geordneter C_{60} -Schichten auf Silizium

Für die Charakterisierung organischer Halbleiter werden häufig strukturierte Siliziumsubstrate (Wafer) verwendet [26]. Haddon *et al.* verwendeten Siliziumsubstrate für den ersten C_{60} -FET [39]. Auch im Rahmen dieser Arbeit wurden Feldeffekt-Transistoren auf Siliziumbasis untersucht (siehe Kapitel 6). Um die optimale Bedampfungstemperatur für C_{60} -Schichten auf Siliziumsubstraten festzustellen, wurde die Substrattemperatur im durch die Bedampfungen auf HOPG und Glimmer bekannten Bereich variiert. Wird auf unbeheizte Substrate aufgedampft, zeigt sich ein anderes Bild als bei Schichten auf HOPG und Glimmer. In Abbildung 3.12a ist eine 80 nm dicke C_{60} -Schicht auf Silizium dargestellt. Die erhaltenen Kristallite sind deutlich größer als auf Graphit und Glimmer. Es werden ähnlich große Kristallite wie bei höheren Temperaturen erhalten. In Abbildung 3.12b ist eine 200 nm dicke Schicht bei $T_S = 160^\circ\text{C}$ dargestellt. Das Ergebnis bei Raumtemperatur unterscheidet sich deutlich von den Ergebnissen von Haddon *et al.* [39]. Sie erhielten nur ca. 6 nm große Kristallite. Ursache hierfür können die abweichenden Verdampfungsbedingungen sein, z.B. eine deutlich geringere Distanz von Verdampfer und Substrat und damit niedrigere Verdampfungstemperaturen von ca. 300°C [210]. Allerdings soll nach Haluška die Verdampfungstemperatur bei Bedampfung auf Silizium im Gegensatz zu Glimmer- und Goldsubstraten keinen Einfluss auf die Anzahl der Kristallisationskeime haben [208]. Die Bedampfungsraten liegen nominell im gleichen Bereich (hier: max. $0,3 \text{ \AA/s}$, Hebard und Haddon: max. $0,33 \text{ \AA/s}$ [210]). Haddon *et al.* machen jedoch keine Aussage zum Verlauf der Bedampfung. Das möglichst langsame Aufbringen der ersten Monolage ist entscheidend für den weiteren Schichtaufbau. Daneben hat die Art der Oberflächenbehandlung des Siliziums einen entscheidenden Einfluss auf die Schichtqualität [211].

Die maximale Kristallitgröße ist bei 160°C Substrattemperatur aufgrund der höheren Schichtdicke sogar noch etwas geringer als nach der Bedampfung bei Raumtemperatur. Das entspricht den Ergebnissen von Schichten auf HOPG und Glimmer, wo die maximale Kristallitgröße mit zunehmender Schichtdicke ebenfalls abnimmt. Aller-

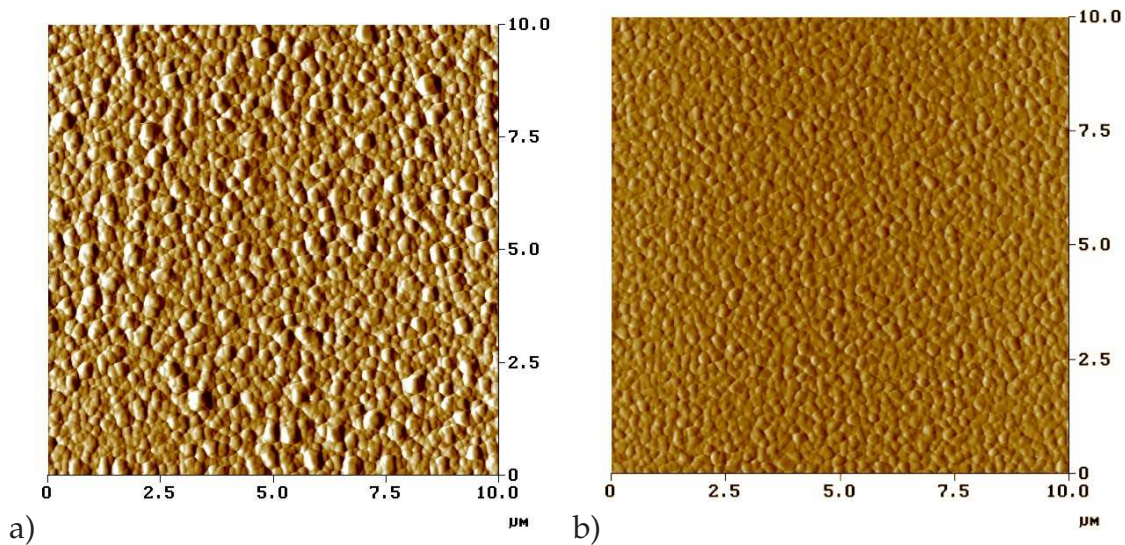


Abbildung 3.12: AFM-Aufnahmen von C_{60} -Schichten auf Silizium bei unterschiedlichen Substrattemperaturen: a) 80 nm Dicke bei Raumtemperatur und b) 200 nm Dicke bei 160 °C.

dings ist die Schicht deutlich homogener, die Beweglichkeit des C_{60} auf der Oberfläche ist höher. Neben der Bedampfung bei 160 °C wurden Schichten auf Silizium mit 180 °C und 200 °C Substrattemperatur aufgedampft. In Abbildung 3.13 sind AFM-Aufnahmen von 200 nm dicken C_{60} -Schichten auf Silizium bei diesen Temperaturen dargestellt. In Tabelle 3.4 sind die erhaltenen Kristallitgrößen zusammengestellt. Bei 160 °C und 180 °C Substrattemperatur entstehen geschlossene Filme (Abb. 3.12b und

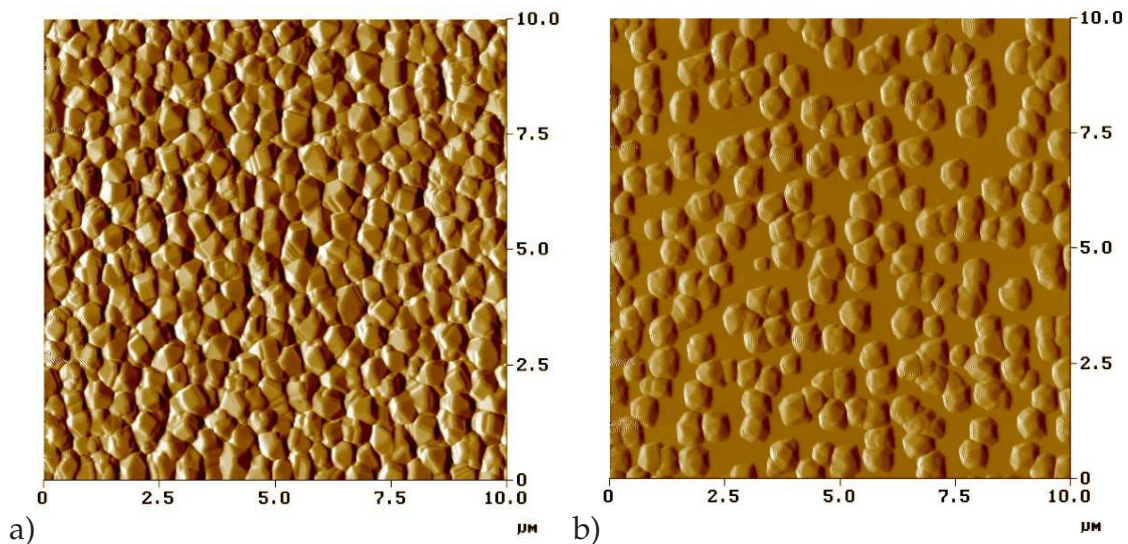


Abbildung 3.13: AFM-Aufnahmen von C_{60} -Schichten auf Silizium-Substraten mit zunehmender Substrattemperatur: a) 180 °C und b) 200 °C. Die nominelle Schichtdicke beträgt 200 nm.

Abb. 3.13a). Die Kristallitgröße verdoppelt sich von ca. 300 nm auf 600 nm. Die Anzahl der Kristallisationskeime auf der Oberfläche nimmt in diesem Bereich ab, sodass größere Kristallite entstehen können. Es zeigt sich, dass eine Substrattemperatur von 200 °C für die Ausbildung von Fullerschichten zu hoch ist. Die Beweglichkeit des C_{60} auf der Oberfläche ist so hoch, dass ein Großteil des C_{60} wieder von der Oberfläche desorbiert. Dadurch ist die erhaltene Schichtdicke deutlich geringer als die Gewünschte. Es bilden sich lediglich isolierte C_{60} -Inseln (Abb. 3.13b). Für Silizium beträgt die optimale Substrattemperatur bei geschlossenen Schichten 180 °C. Im Temperaturbereich von 150 °C bis 200 °C stimmen die Ergebnisse von Glimmer, HOPG und Silizium im Gegensatz zum Bereich niedriger Substrattemperaturen überein. Lediglich die optimale Bedampfungstemperatur ist aufgrund der unterschiedlichen Wechselwirkungen voneinander abweichend.

Tabelle 3.4: Übersicht der erhaltenen Kristallitgrößen für C_{60} auf Silizium in Abhängigkeit von der Substrattemperatur (T_S)

T_S / °C	laterale Kristallitgröße	Bemerkungen
25	bis 300 nm	auf strukturiertem Si-Wafer (SiO_2)
160	200 - 300 nm	–
180	bis 600 nm	–
200	bis 700 nm	keine geschlossenen Schichten

3.4 Zusammenfassung der Herstellung geordneter C_{60} -Schichten

Es lässt sich folgende kurze Zusammenfassung zur Herstellung von Fullerschichten durch thermische Verdampfung im Vakuum geben:

1. Einfluss der Art und Qualität des Substrates

- Auf **HOPG** werden die größten einkristallinen Bereiche erhalten. Diese zeigen parallel zu den Graphitstufen eine maximale Ausdehnung bis zu 50 μm , sind orthogonal dazu jedoch durch die Stufen begrenzt. Bei der höchsten HOPG-Qualität (ZYA) beträgt die laterale Ausdehnung von Stufe zu Stufe bis zu 30 μm .
- Mit abnehmender Substratqualität des HOPG sinkt die laterale Ausdehnung der C_{60} -Kristallite bis zur niedrigsten Qualität (SPI3), wo Kristallite von 5 μm senkrecht und bis 15 μm parallel zu den Stufen erhalten werden.
- Bei **Glimmer** ist eine geringere Wechselwirkung zwischen Substrat und C_{60} erkennbar. Dies ist auf folgende Ergebnisse zurückzuführen:

- Es wird eine geringere Desorptionstemperatur (>210 °C) als auf HOPG (>225 °C) beobachtet.
- Es tritt ein verstärktes Inselwachstum auf, was zu einer geringeren Bedeckung der Oberfläche führt.
- Die einkristallinen Bereiche haben eine laterale Ausdehnung von maximal 5 µm und zeigen hexagonale Strukturen.
- Es ist keine Abhängigkeit von der Qualität des Glimmers feststellbar.
- Bei **Goldkontakten auf Glimmer** sinkt die Kristallitgröße bei T_S = 160 °C auf Gold auf 1 µm. Die Kristallite zwischen den Kontakten bleiben davon jedoch unbeeinflusst.
- C₆₀-Schichten auf **Silizium** zeigen deutlich geringere Kristallitgrößen. Die maximale laterale Ausdehnung liegt bei 700 nm für isolierte Inseln (T_S = 200 °C) und bei 600 nm für geschlossene Schichten (T_S = 180 °C).

2. Einfluss der Substrattemperatur

- Bei Raumtemperatur entstehen polykristalline Schichten. Die Kristallitgröße liegt auf Glimmer und HOPG im Bereich 80-100 nm, was typisch für C₆₀-Schichten bei Raumtemperatur ist [212]. Auf Silizium werden größere Kristallite von 300 nm Größe erhalten.
- Zunehmende Substrattemperaturen führen zu einer höheren Beweglichkeit des C₆₀ auf der Oberfläche und zum Abdampfen (Gleichgewicht zwischen Deposition und Desorption). Unter den verwendeten experimentellen Bedingungen tritt dies bei folgenden Substrattemperaturen auf:
 - auf HOPG oberhalb 225 °C,
 - auf Glimmer oberhalb 210 °C und
 - auf Silizium oberhalb 200 °C.
- Die optimale Substrattemperatur für geschlossene Filme mit möglichst großen einkristallinen Bereichen beträgt
 - auf HOPG 210 °C,
 - auf Glimmer 160 °C und
 - auf Silizium 180 °C.

3. Einfluss von Schichtdicke und Bedampfungsgeschwindigkeit

- Die größten einkristallinen Bereiche werden für Schichten von 100 nm (HOPG) und 50 nm Dicke (Glimmer) erhalten. Die Substratoberfläche ist jedoch nicht vollständig geschlossen.
- Für die elektrochemische Nanostrukturierung wurden daher Schichten mit mindestens 250 nm Dicke verwendet. Dies garantiert eine vollständige Bedeckung der Oberfläche und stellt gleichzeitig genügend Material für die Clusterbildung bereit.

- Die Verdopplung der Bedampfungsrate führt auf Glimmer zu einer Verbesserung der Schichttopographie. Bei $0,6 \text{ \AA/s}$ werden hexagonale Kristallite mit bis zu 5 \mu m Ausdehnung im Gegensatz zu $1,5 \text{ \mu m}$ bei $0,3 \text{ \AA/s}$ erhalten.

Kapitel 4

Elektrochemische Nanostrukturierung von C₆₀-Schichten in wässriger Lösung

Die früheren Arbeiten zur Nanostrukturierung von C₆₀-Schichten in wässrigen Lösungen [37, 38] können den geringen Kaliumgehalt und den Wasserstoffgehalt nicht erklären. Die geflossene Ladung pro C₆₀-Molekül, die Irreversibilität der Reaktion und der Mechanismus der Oberflächenstrukturbildung lassen sich mit dem bisherigen Modell nicht beschreiben. Daher wurden 500 nm dicke C₆₀-Schichten in Kaliumhydroxid-Lösungen unterschiedlicher Konzentration zykl voltammetrisch untersucht. Die Strom-Spannungs-Kurven sind in Abbildung 4.1 dargestellt und die Ergebnisse in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Tabelle 4.1: Übersicht der Ergebnisse der zykl voltammetrischen Reduktion von 500 nm dicken C₆₀-Schichten in wässrigen KOH-Lösungen unterschiedlicher Konzentration

Elektrolyt	E _{pc} /V vs. Ag/AgCl	i _{pc} /mA	e ⁻ /C ₆₀
0,01 M KOH	n.v.	n.v.	≈ 1,5
0,1 M KOH	-1,34	-0,25	3
0,1 M KOH + 4 M KF	-1,30	-1,23	≥ 13
0,2 M KOH	-1,36	-0,61	≥ 6

Die übertragene Ladung pro Fullerenmolekül (e⁻/C₆₀) in Tabelle 4.1 wurde aus der geflossenen Ladung Q durch Integration der Fläche des jeweiligen Peaks und der Menge an Fullerenmolekülen $N(C_{60})$ nach Gleichung (4.1) berechnet.

$$\frac{e^-}{C_{60}} = \frac{Q}{e \cdot N(C_{60})} = \frac{\int i(t) dt}{e \cdot N_V(C_{60}) \cdot V(C_{60})} = \frac{\int i(t) dt}{e \cdot N_V(C_{60}) \cdot d_{C_{60}} \cdot A} \quad (4.1)$$

mit e - Elementarladung; $d_{C_{60}}$ - Schichtdicke; A - Elektrodenoberfläche
und $N_V(C_{60}) = 1,44 \cdot 10^{21} / cm^3$ - Molekulardichte des C₆₀ [213]

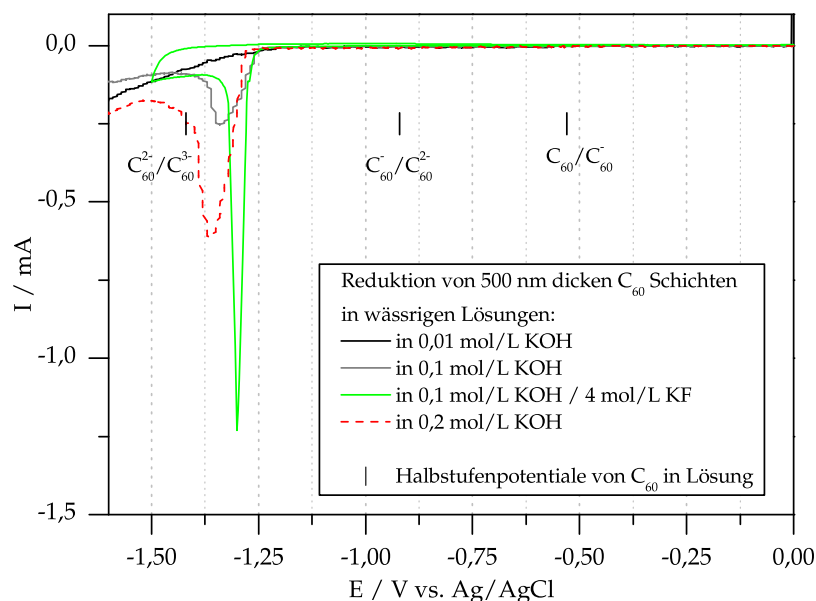


Abbildung 4.1: Strom-Spannungsverlauf der Reduktion von 500 nm dicken C_{60} -Schichten in wässrigen Kaliumhydroxidlösungen unterschiedlicher Konzentration bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 2 mV/s. Für jedes Experiment wurde eine frisch aufgedampfte C_{60} -Schicht verwendet.

Die Reduktion der C_{60} -Schicht in 0,01 mol/L KOH-Lösung verläuft ohne ausgeprägten Reduktionspeak, es wird mehr als ein Elektron pro Fullerenmolekül übertragen. Bei Erhöhung der KOH-Konzentration treten breite Reduktionspeaks bei -1,34 V (0,1 M KOH) und -1,36 V vs. Ag/AgCl (0,2 M KOH) auf. Dabei werden 3 beziehungsweise mehr als 6 Elektronen pro C_{60} -Molekül übertragen. Unter Zugabe großer Mengen Kaliumfluorid (4 mol/L) wird ein scharfer Reduktionspeak bei -1,30 V erhalten. Die Reaktion verläuft irreversibel und es werden mehr als 13 e^-/C_{60} übertragen.

Das Verhalten unter Kaliumfluorideinfluss entspricht der von Szücs *et al.* beschriebenen Änderung der Peakform bei hoher Kationenaktivität [94]. Die kathodische Verschiebung des Peakpotentials mit abnehmender Alkalimetallkonzentration kann ebenfalls reproduziert werden, auch wenn die Ergebnisse bei 0,1 M KOH und 0,2 M KOH nicht vollständig übereinstimmen. Die Beobachtung, dass die Reduktion immer bei dem nahezu gleichen Potential beginnt, konnte bestätigt werden.

Im Vergleich mit den Halbstufenpotentialen der einzelnen Oxidationsstufen des C_{60} kann in Lösung im angelegten Potentialbereich ein Oxidationszustand von C_{60}^{3-} erreicht werden. Insbesondere bei der Reduktion unter KF-Zugabe werden deutlich mehr als 3 Elektronen pro Fullerenmolekül übertragen. Es müssen Folge- und Nebenreaktionen auftreten. Damit geht die Irreversibilität der elektrochemischen Reduktion einher, welche auch durch die nicht umkehrbare Interkalation von Kationen bedingt sein kann.

Es wurde eine Änderung der Hydrophobizität und der Farbe der reduzierten Schichten gefunden. Dies wurde bereits von Szücs *et al.* beschrieben [94]. Während aufgedampfte Fullerschichten hydrophob sind, ließen sich die Schichten nach der elektrochemischen Nanostrukturierung in dem Bereich, der der Lösung ausgesetzt war und damit reduziert wurde, mit Wasser benetzen. Die Oberfläche der Schicht ist also hydrophil. Die Farbe der Schicht änderte sich meist von blau/grün hin zu einer rötlich/bräunlichen Farbe. Dies kann ein Hinweis auf eine Änderung der Schichtdicke, beispielsweise durch in Lösung gehende Fulleridionen oder eine Änderung der Schichtstruktur sein.

Die Topographie der Schichten wurde nach der elektrochemischen Nanostrukturierung mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie (STM) überprüft. In Abbildung 4.2 ist eine 500 nm dicke C₆₀-Schicht nach der Reduktion in 4M KF/ 0,1M KOH-Lösung dargestellt. Die Topographie der Schicht ist vollständig verändert. Aus molekular flachen Terrassen mit bis zu 50 µm lateraler Ausdehnung (siehe Kap. 3.1) ist eine Anordnung von Clustern mit 20 nm bis 50 nm Durchmesser entstanden. Diese Struktur wurde bereits von Janda *et al.* [37] beschrieben.

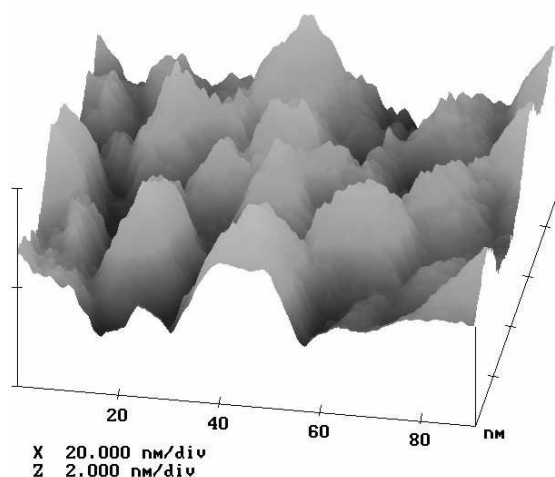


Abbildung 4.2: STM-Aufnahme der gebildeten Cluster nach der elektrochemischen Nanostrukturierung in 4 M KF + 0,1 M KOH.

4.1 Spektroskopische Analyse der reduzierten C₆₀-Schichten

Für die Analyse der ablaufenden Reaktionen und der Charakterisierung der Schichtzusammensetzung nach der elektrochemischen Nanostrukturierung wurden schwingungsspektroskopische Methoden angewendet.

Das Ramanspektrum im Bereich der A_g(2)-Mode des C₆₀ und das Infrarotspektrum im Bereich der F_{1u}(4)-Mode des C₆₀ einer 300 nm dicken Fullerschicht vor und nach der elektrochemischen Nanostrukturierung in 4 M KF / 0,1 M KOH sind in Abbildung 4.3 dargestellt. Die reduzierten Fullerschichten wurden anschließend im Hochvakuum

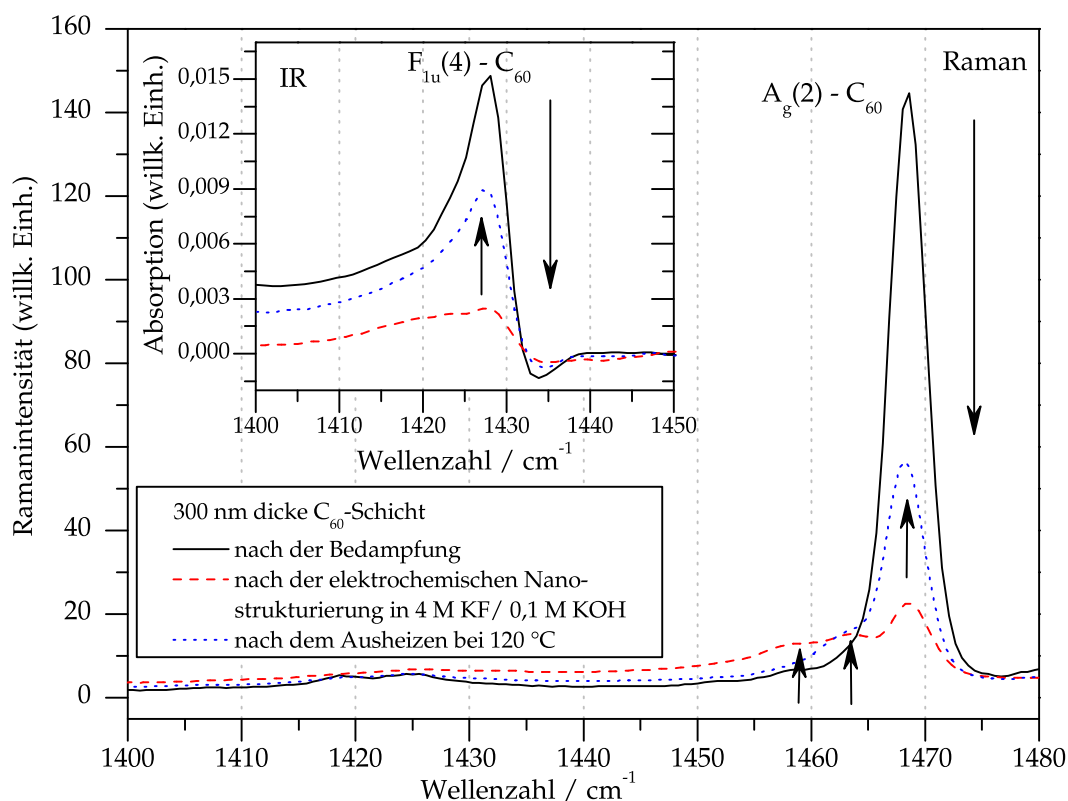


Abbildung 4.3: Ausgewählte Bereiche des Ramanspektrums (großes Bild) und des FTIR-Spektrums (kleines Bild) einer 300 nm dicken C_{60} -Schicht vor (durchgezogene Linien) und nach der elektrochemischen Nanostrukturierung in 4 mol/L KF + 0,1 mol/L KOH (gestrichelte Linien) und nach dem anschließenden Ausheizen im Hochvakuum bei 120 °C.

($p < 10^{-5}$ mbar) bei 120 °C ausgeheizt, um thermisch instabile Produkte zu zersetzen. Anschließend wurden sie erneut spektroskopisch untersucht (Abbildung 4.3, gepunktete Messkurven).

Die Intensität der ramanaktiven $A_g(2)$ -Mode verringert sich infolge der elektrochemischen Reduktion um 90 %. Neue Linien treten im Bereich 1455 – 1465 cm^{-1} auf. Nach dem Ausheizen der Schicht erhöht sich die Intensität der $A_g(2)$ -Mode auf 40 % des Ausgangswertes. Die infrarotaktive $F_{1u}(4)$ -Bande geht nach der elektrochemischen Reduktion ebenfalls deutlich auf 15 % des Wertes vor der Nanostrukturierung zurück. Nach dem Ausheizen nimmt die Absorption dieser Bande wieder auf 60 % des Ausgangswertes zu.

Eine Verschiebung der Moden, wie sie durch die Ausbildung geladener Zustände entstehen würde, ist nicht nachweisbar. Zusammen mit dem sehr geringen Kaliumgehalt [38, 214] deutet dies darauf hin, dass die allgemein angenommene Interkalation von K^+ nach Gleichung 2.1 unter Bildung von K_3C_{60} nicht oder nur in geringem Maße stattfindet, keinesfalls stellt sie jedoch die Hauptreaktion dar. Durch *in situ* Raman-

spektroelektrochemische Messungen¹ konnte gezeigt werden, dass während der elektrochemischen Nanostrukturierung eine C₆₀-C₆₀-Verknüpfung stattfindet. Die Raman-spektren der gebildeten Produkte zeigen eine gute Übereinstimmung mit neutralem orthorhombischen C₆₀-Polymer [214]. Die Zunahme der Intensität der Banden des ursprünglichen C₆₀ durch Temperaturerhöhung weist auf kovalent gebundene C₆₀-Moleküle wie in Fullerenpolymeren hin. Diese sind an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen mittels 2+2-Zykloaddition unter Bildung eines Vierrings untereinander verknüpft [47, Kap. 7]. Die C₆₀-C₆₀-Bindungen sind bei erhöhten Temperaturen nicht stabil und können bei $T > 100\text{ °C}$ aufgebrochen werden [215], was nach dem Ausheizen deutlich zu erkennen ist (siehe Abb. 4.4). Allerdings kann nur rund die Hälfte an ursprünglichem C₆₀ durch das Ausheizen zurückgewonnen werden. Es müssen weitere thermisch stabile Produkte gebildet worden sein.

Eine Bandenprofilanalyse¹ des Ramanspektrums vor und nach dem Ausheizen ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Es können zwei Moden bei 1458 cm^{-1} und 1463 cm^{-1} im

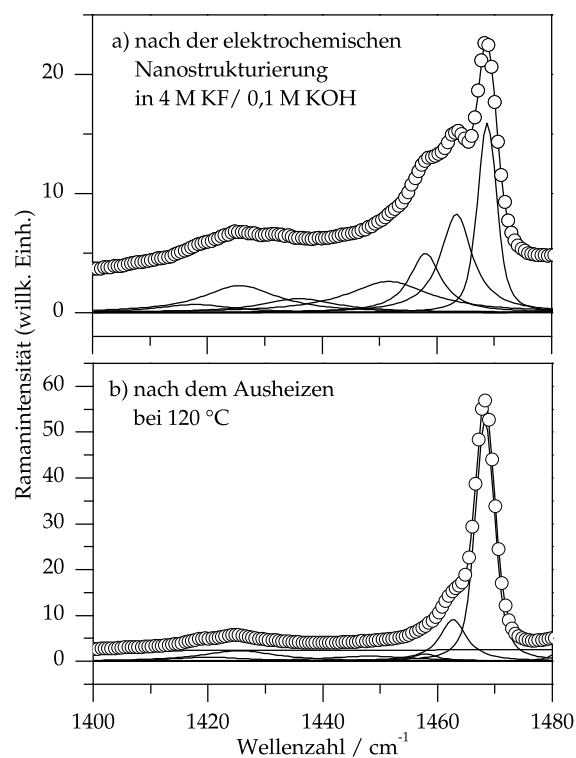


Abbildung 4.4: Anpassung des Ramanpektrums (Bereich der A_g(2)-Mode des C₆₀) der nanostrukturierten C₆₀-Schicht vor (oben) und nach (unten) dem Ausheizen bei 120 °C.

Spektrum unterschieden werden. Während letztere durch das Ausheizen unverändert bleibt, verschwindet die A_g(2)-Mode bei 1458 cm^{-1} . Diese Mode kann eindeutig einem während der Reduktion entstandenen und durch das Ausheizen wieder aufgebrochenen C₆₀-Polymer zugeordnet werden. Orthorhombisches C₆₀-Polymer weist eine starke Ramanmode bei 1457 cm^{-1} auf [216], was im Rahmen der experimentellen Genauigkeit als übereinstimmend angesehen werden kann. Die Bande bei 1463 cm^{-1} kann dem thermisch stabilen Produkt zugeordnet werden.

¹in Zusammenarbeit mit Matthias Krause, FZ Dresden-Rossendorf, vorm. IFW Dresden

Einen weiteren Hinweis auf das mögliche zweite Produkt der Reduktion liefert die Betrachtung des FTIR-Spektrums im Bereich der CH-Absorptionen um 2900 cm^{-1} . In Abbildung 4.5 ist dieser Bereich des Infrarotabsorptionsspektrums einer Fullerschicht vor und nach der elektrochemischen Nanostrukturierung in 4 M KF / 0,1 M KOH dargestellt. Eine frisch hergestellte C_{60} -Schicht zeigt im Gebiet $2800\text{ cm}^{-1} - 3000\text{ cm}^{-1}$

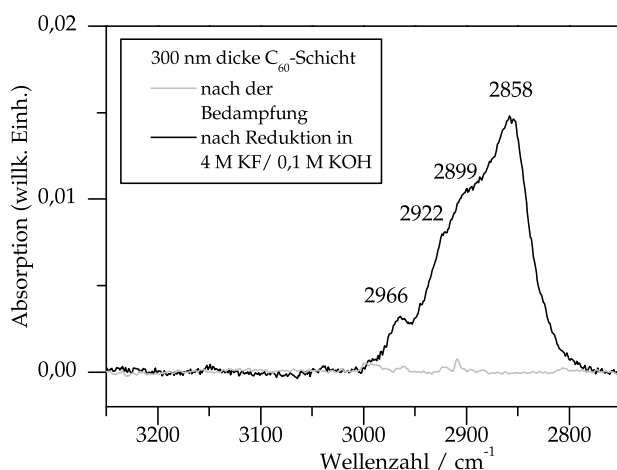


Abbildung 4.5: Ausschnitt des FTIR-Spektrums einer 300 nm dicken C_{60} -Schicht vor und nach der elektrochemischen Nanostrukturierung in 4 mol/L KF + 0,1 mol/L KOH in H_2O .

keine Absorptionen. Die reduzierten Schichten weisen jedoch Absorptionen in diesem Bereich auf, die Maxima liegen bei 2858, 2899, 2922 und 2966 cm^{-1} . Dies entspricht den Absorptionen durch symmetrische und antisymmetrische Streckschwingungen aliphatischer CH-Gruppen. Somit erscheint die Hydrierung des C_{60} als weitere Reaktion möglich.

Die Herkunft der CH-Schwingungen konnte durch Flugzeit-Massenspektrometrie (TOF-MS) und in Zusammenarbeit mit U. Kreissig vom FZ Rossendorf durch elastische Rückstreuendetektionsanalyse (ERDA) geklärt werden [217]. Im ERDA-Tiefenprofil ist ein nahezu konstanter Wasserstoffanteil von 5 % über die gesamte Schichtdicke feststellbar. Dieser könnte allerdings auch durch organische Verunreinigungen, wie sie beispielsweise in deionisiertem Wasser aus Ionentauscheranlagen vorkommen, verursacht sein. Das kann eine mögliche Ursache für die beobachteten Infrarotabsorptionen sein. Jedoch kann dies durch die massenspektrometrische Analyse der Suspensionen von Fullerschichten vor und nach der elektrochemischen Reduktion ausgeschlossen werden. Vor der Reduktion wird bei 720 m/z die natürliche Isotopenverteilung von C_{60} gefunden. Nach der Reduktion tritt eine Reihe von Peaks mit einem Massenunterschied von $\Delta m = 1$ im Bereich von $723 \leq m/z \leq 758$ auf. Dies ist ein eindeutiger Hinweis auf eine Hydrierung des C_{60} , es werden also Produkte der allgemeinen Formel $C_{60}H_m$ mit m bis zu 38 gebildet. Bei der Hydrierung durch Birch-Reduktion war als Hauptprodukt $C_{60}H_{36}$ gefunden worden [74].

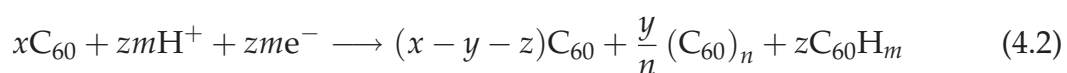
Zusammenfassend sind nach der elektrochemischen Nanostrukturierung von Fulleren-

schichten in wässrigen Kaliumhydroxidlösungen zwei Reaktionen spektroskopisch nachweisbar: Die Verknüpfung der Fullerenkäfge durch kovalente Bindungen untereinander und die Hydrierung des C₆₀.

4.2 Der Mechanismus der elektrochemischen Reduktion von C₆₀-Schichten in wässriger Lösung

Da die schwingungsspektroskopische Analyse der elektrochemisch nanostrukturierten Fullerschichten keine Hinweise auf das Vorliegen von C₆₀-Anionen erbrachte, sind sowohl der Mechanismus der Interkalation nach Gleichung (2.1) als auch der Mechanismus unter Berücksichtigung der Bildung neuer Schichtstrukturen nach Gleichung (2.2) nicht zutreffend. Durch die spektroskopische Analyse und die Ausheizexperimente wurde gezeigt, dass C₆₀-Polymere und hydriertes C₆₀ die Hauptprodukte der elektrochemischen Reduktion geordneter Fullerschichten in wässrigen Lösungen sind. Die Bildung von Alkalifulleriden kann nur als Nebenreaktion betrachtet werden.

Folgende experimentelle Ergebnisse sind für die Betrachtung des Mechanismus von Bedeutung: Die während der elektrochemischen Reduktion geflossene Ladung ist deutlich höher als der theoretisch mögliche Wert von 2 bzw. 3 e⁻ pro C₆₀-Molekül. Die Reaktion ist elektrochemisch irreversibel. Durch die Reduktion wird die Struktur der Schicht vollständig verändert. Spektroskopisch konnten thermisch spaltbare C₆₀-C₆₀-Verknüpfungen nachgewiesen werden. Die gebildeten Polymere weisen keine einheitliche Kettenlänge auf, die Verteilung korreliert jedoch mit der Größe der gebildeten Cluster mit 20 nm bis 50 nm [217]. Hydrierte Fullerene der allgemeinen Formel C₆₀H_m mit m ≤ 38 wurden spektroskopisch und massenspektrometrisch gefunden [217]. Somit ergibt sich eine Gesamtreaktionsgleichung nach Gleichung (4.2).



Der Anteil beider Reaktionsprodukte kann durch die schwingungsspektroskopischen Ergebnisse quantitativ bestimmt werden: Die Umwandlungsrate bei der elektrochemischen Reduktion beträgt ca. 87,5 % und der Molenbruch des C₆₀ liegt bei (x - y - z) = 0,125. Nach dem Ausheizen steigt dieser auf 0,5, das bedeutet einen Anteil an polymeren C₆₀-Verbindungen von y = 0,5 - 0,125 = 0,375. Der Anteil an hydriertem C₆₀ liegt bei z = 0,875 - 0,375 = 0,5 [217].

Aufgrund dieser Ergebnisse wird folgender Mechanismus für die elektrochemische Reduktion von C₆₀-Schichten in wässrigen Lösungen angenommen [217]: Die in direktem Kontakt mit der Graphitoberfläche stehende Fullerschicht wird im ersten Reaktionsschritt zu C₆₀⁻ reduziert:



Um durch eine Gegenladung stabilisiert werden zu können, kann das aufgenommene Elektron durch Ladungstransfer von einem zum nächsten C_{60} -Molekül propagieren:



Aufgrund der Coulomb-Abstoßung weiterer injizierter Elektronen wandern die Ladungen durch die ganze Schicht bis an die Grenzfläche C_{60} |Lösung. Die steigende Ladungsdichte erzwingt die Stabilisierung des Anions durch chemische Reaktion. Die Nachfolgereaktionen sind in Abbildung 4.6 dargestellt [217].

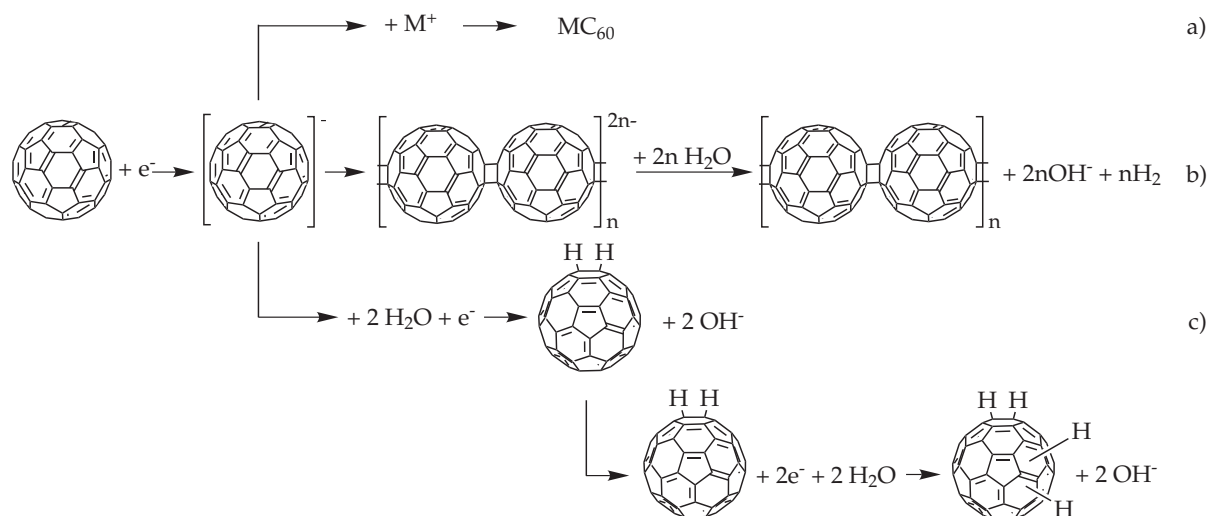


Abbildung 4.6: Reaktionsschema für die Reduktion von C_{60} -Schichten in wässrigen Lösungen.

Die Interkalation von Alkaliionen findet nicht oder nur zu einem sehr geringen Teil statt (Abb. 4.6a). Ein Teil der gebildeten C_{60}^- polymerisiert, die linearen Polymere reagieren mit Wasser unter Wasserstofffreisetzung (Abb. 4.6b). Durch diese Reaktionen kommt es zur Polymer-Clusterbildung, was in der Änderung der Schichttopographie sichtbar wird (Abb. 4.2). Der Großteil der intermediär gebildeten C_{60}^- -Ionen reagiert mit Wassermolekülen und es kommt zur Hydrierung des C_{60} (Abb. 4.6c). Dies tritt wiederholt ein, sodass Produkte bis zu $C_{60}H_{38}$ gebildet werden. Damit wird den Überlegungen von Szücs *et al.* widersprochen, dass die Hydrierung von C_{60} in alkalischen Lösungen bei $C_{60}H$ stoppt [35]. Ein Teil der C_{60}^- -Ionen polymerisiert. Zum Ladungsausgleich reagieren die Polymerketten ebenfalls mit Wasser, die Protonisierung ist also der bevorzugte Weg des Ladungsausgleichs. Die von Szücs *et al.* gemachte Beobachtung, dass die reduzierten Schichten nach dem ersten Scan elektrochemisch inaktiv werden, an Luft stabil und elektrisch leitfähig sind [35] kann somit ebenfalls erklärt werden. Die Inaktivität resultiert aus der irreversiblen Hydrierung, während die Polymerketten für die elektrische Leitfähigkeit verantwortlich sein können.

Kapitel 5

Elektrochemische Nanostrukturierung von C₆₀-Schichten in ionischen Flüssigkeiten

Das elektrochemische Verhalten von geordneten C₆₀-Schichten in wässriger Lösung wird hauptsächlich durch unerwünschte Nebenreaktionen bestimmt. Die Darstellung geladener Zustände kann nicht oder nur in sehr geringem Umfang erreicht werden. Das Hauptproblem liegt in der Verfügbarkeit des Wasserstoffs beziehungsweise der Protonen zum Ladungsausgleich. Um die Protonierung des C₆₀ zu unterbinden, müssen aprotische oder zumindest wasserfreie Elektrolyte verwendet werden. Dafür kommen ionische Flüssigkeiten (RTILs) in Betracht.

Die verwendeten ionischen Flüssigkeiten lassen sich in folgende Untersuchungsreihen einteilen:

1. Elektrochemie unter Variation der Anionen der ionischen Flüssigkeit:
Es wurden ionische Flüssigkeiten mit 1-Butyl-3-Methylimidazolium (BMIM⁺) als Kation und folgenden Anionen eingesetzt:
 - Tetrafluoroborat (BF₄⁻)
 - Trifluoromethylsulfonat (CF₃SO₃⁻, „Triflat“)
 - Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid ((CF₃SO₂)₂N⁻, Tf₂N)
2. Elektrochemie in ionischen Flüssigkeiten unter Variation des Kations:
Mit Tf₂N als Anion wurden RTIL mit folgenden Kationen verwendet:
 - 1-Butyl-3-Methylimidazolium (BMIM⁺)
 - 1-Ethyl-2,3-Dimethylimidazolium (EMMIM⁺)
 - Triethylsulfonium (TES⁺)
 - 1-Butyl-1-Methylpyrrolidinium (BMPy⁺)

3. Elektrochemische Reduktion unter Einfluss von Alkalimetallionen als Dotierzusatz:

- Li^+ : Lithiumtrifluoromethylsulfonat ($LiCF_3SO_3$), Lithiumbis(trifluoromethylsulfonyl)imid ($Li(CF_3SO_2)_2N$) und
- K^+ : Kaliumtrifluoromethylsulfonat (KCF_3SO_3)

Eine Übersicht der verwendeten Kationen und Anionen gibt Abbildung 5.1.

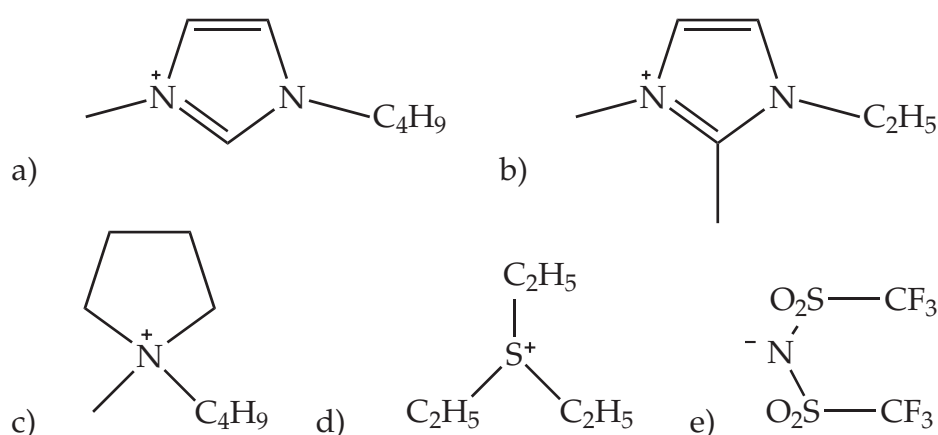


Abbildung 5.1: Strukturformeln der Kationen der verwendeten ionischen Flüssigkeiten: a) 1-Butyl-3-Methylimidazolium, b) 1-Ethyl-2,3-Dimethylimidazolium, c) 1-Butyl-1-Methylpyrrolidinium und d) Triethylsulfonium sowie e) des Anions Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid.

5.1 Elektrochemische Nanostrukturierung von C_{60} -Schichten in ionischen Flüssigkeiten der Zusammensetzung $BMIM^+X^-$

5.1.1 Das elektrochemische Verhalten von C_{60} -Schichten in $BMIMBF_4$

Das elektrochemische Verhalten von 250 nm dicken C_{60} -Schichten auf HOPG in $BMIMBF_4$ als Elektrolyt wurde mittels Zyklovoltammetrie in verschiedenen kathodischen Potentialbereichen bei einem Potentialvorschub von 2 mV/s untersucht. Diese Messungen wurden mit den Zyklovoltammogrammen des Grundelektrolyten verglichen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.2 und Tabelle 5.1 dargestellt. Die übertragene Ladung pro Fullerenmolekül wurde nach Gleichung (4.1) bestimmt. Wie an der gepunkteten Messkurve (unbedampfte HOPG-Oberfläche als Arbeitselektrode) zu erkennen, zeigt $BMIMBF_4$ als Elektrolyt im untersuchten Potentialbereich keine elektrochemische Reaktion. Zum Vergleich sind die Halbstufenpotentiale der einzelnen Ladungstransfers von C_{60} in Lösung dargestellt. Im untersuchten Potentialbereich sind

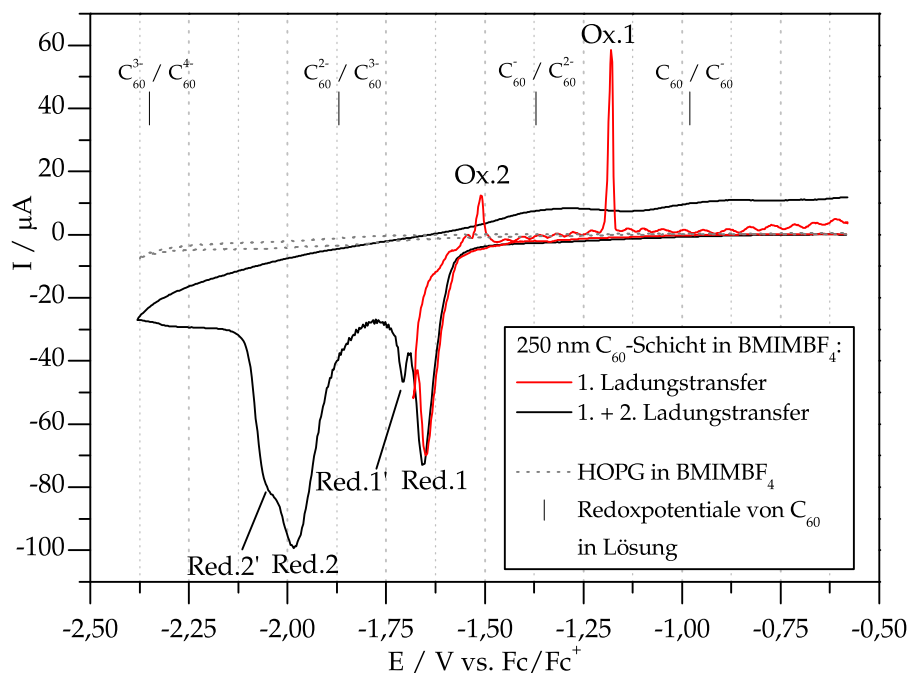


Abbildung 5.2: Zyklische Voltammogramme der Reduktion von 250 nm dicken C_{60} -Schichten in reinem $BMIMBF_4$ bei einem Potentialvorschub von 2 mV/s. Bei allen gezeigten Zyklovoltammogrammen handelt es sich um den 1. Zyklus einer jeweils neuen Schicht. (Red. – Reduktion; Ox. – Oxidation; Fc – Ferrocen; Fc^+ – Ferrocinium)

Tabelle 5.1: Übersicht der Ergebnisse der elektrochemischen Reduktion von 250 nm dicken C_{60} -Schichten in $BMIMBF_4$.

Ladungstransfer	E_p [V vs. Fc/Fc^+]	i_p [µA]	übertragene Ladung [e^- / C_{60}]	ΔE_p [mV]
Reduktion 1	-1,65	-70	≈ 2 (Red.1+ 1')	
Reduktion 1'	-1,70	-46		
Reduktion 2	-1,98	-99	≥ 6 (Red.2+ 2')	
Reduktion 2'	-2,04	-		
Oxidation 2	-1,51	12,5	$\leq 0,1$	(Ox.2/Red.1'): 190
Oxidation 1	-1,18	58,5	0,3	(Ox.1/Red.1): 470

zwei Reduktionspeaks der C_{60} -Schicht erkennbar (schwarze Kurve, Abb. 5.2): Ein scharfer erster Reduktionspeak (1) bei -1,65 V vs. Fc/Fc^+ und ein breiter Reduktionspeak (2) bei -1,98 V vs. Fc/Fc^+ . Beide weisen eine Schulter bei -1,70 V (Red.1') und -2,04 V (Red.2') auf. Beim ersten Ladungstransfer werden ca. 2 e^- pro C_{60} übertragen, beim zweiten mehr als 6 Elektronen pro Fullerenmolekül. Bei Beschränkung auf den ersten Ladungstransfer (rote Kurve, Abb. 5.2) sind im Rückscan zwei Reoxidationspeaks bei -1,51 V und -1,18 V vs. Fc/Fc^+ beobachtbar.

Die Reduktion der C_{60} -Schichten in der ionischen Flüssigkeit unterscheidet sich von der in wässriger Lösung. Durch das vorhandene größere Potentialfenster können zwei kathodische Ladungstransfers beobachtet werden. Unter Betrachtung der Redoxpotentiale von gelöstem C_{60} liegt der erste Reduktionspeak der Fullerschicht in einem Bereich, in dem die Reduktion zu C_{60}^{2-} thermodynamisch möglich ist. Dies stimmt mit der Berechnung der übertragenen Ladung überein. Obwohl im Bereich des zweiten Reduktionspeaks (Red.2) nur die Oxidationsstufe C_{60}^{2-} erreicht werden kann, werden mehr als sechs Elektronen pro Molekül übertragen. Es müssen also Folgereaktionen vonstatten gehen. Darauf deuten auch die den Ladungstransfers nachgelagerten Reduktionspeaks Red.1' und Red.2' hin. Im Rückscan können keine diskreten anodischen Ladungstransfers beobachtet werden, die Reduktion beziehungsweise die Folgereaktionen sind irreversibel. Es ist eine anodische Stromantwort in einem Potentialbereich von mehreren hundert Millivolt messbar. Bei Beschränkung auf den ersten Ladungstransfer (rote Messkurve, Abb. 5.2) sind im Rückscan zwei Reoxidationspeaks beobachtbar, die im Hinblick auf den Potentialabfall in der Schicht der Reoxidation zu C_{60}^- bzw. neutralem C_{60} zuzuschreiben sind. Die Potentialabstände zwischen Reduktions- und Oxidationspeak sind mit mehr als 150 mV zu groß für eine elektrochemisch reversible Reaktion. Die übertragene Ladung von weniger als $0,5 e^-/C_{60}$ zeigt, dass die Reaktion nicht als chemisch vollständig reversibel betrachtet werden kann. Nur ein Anteil von maximal 30 % kann reoxidiert werden. Da die beiden Reoxidationspeaks des ersten Ladungstransfers im Rückscan nach dem zweiten Ladungstransfer (schwarze Kurve, Abb. 5.2) nicht mehr beobachtet werden können, reagieren die Reaktionsprodukte des ersten Ladungstransfers im zweiten kathodischen Ladungstransfer offenbar weiter.

5.1.2 Das elektrochemische Verhalten von C_{60} -Schichten in BMIMCF₃SO₃

Nach der Reduktion in BMIMBF₄ wurde die ionische Flüssigkeit in ihrer Zusammensetzung durch die Änderung des Anions abgewandelt und BMIMCF₃SO₃ als Elektrolyt eingesetzt. In Abbildung 5.3 sind die Reduktion einer 250 nm dicke Fullerschicht, die anschließende Oxidation und der zweite Reduktionszyklus dargestellt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst. Wie an der gestrichelten Messkurve zu erkennen, zeigt BMIMCF₃SO₃ im untersuchten Potentialbereich an HOPG als Arbeitselektrode keine elektrochemische Reaktion. Im ersten Zyklus wurde die C_{60} -Schicht zunächst im kathodischen Potentialbereich untersucht. Es sind zwei Reduktionspeaks zu erkennen, der erste bei $E_{pc}(1) = -1,64$ V. Während des Rückscans sind drei anodische Reoxidationspeaks erkennbar. Im anodischen Potentialbereich kann bei +1,23 V vs. Fc/Fc⁺ die Oxidation des neutralen C_{60} mit einem Vorpeak bei +1,1 V beobachtet werden. Durch die erneute Reduktion kann im zweiten Zyklus das Peakpotential des zweiten Reduktionsladungstransfers mit $E_{pc}(2) = -1,95$ V vs. Fc/Fc⁺ bestimmt werden. Die beiden Reduktionen entsprechen in ihrer Lage denen der Reduktion in BMIMBF₄. Im Gegensatz zu den Ergebnissen in Abschnitt 5.1.1 sind die Peaks nicht aufgespalten.

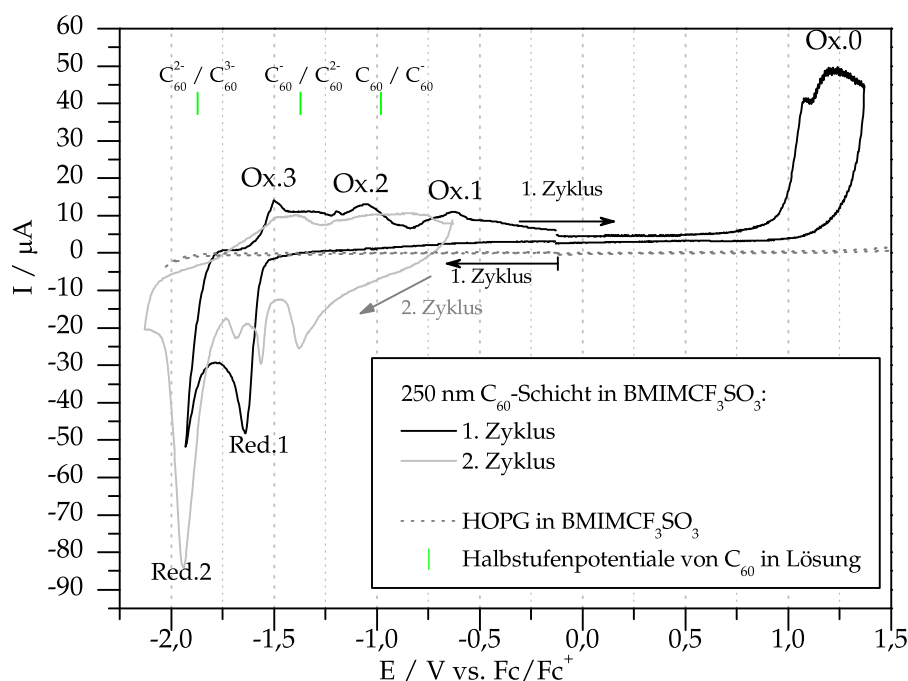


Abbildung 5.3: Zyklische Voltammogramme der Reduktion von 250 nm dicken C_{60} -Schichten in $BMIMCF_3SO_3$ bei einem Potentialvorschub von 2 mV/s im Vergleich zum Verhalten des Elektrolyten an einer unbedampften HOPG-Elektrode.

Tabelle 5.2: Übersicht der Ergebnisse der elektrochemischen Reduktion von 250 nm dicken C_{60} -Schichten in $BMIMCF_3SO_3$.

Ladungstransfer	E_p [V vs. Fc/Fc^+]	i_p [μA]	übertragene Ladung [e^- / C_{60}]	ΔE_p [mV]
Reduktion 1	-1,64	-48	2,8	
Reduktion 2	-1,95	-84	1,5	
Oxidation 3	-1,50	14	0,5	(Ox.3/Red.2): 450
Oxidation 2	-1,05	13	0,23	(Ox.2/Red.1): 590
Oxidation 1	-0,62	11	0,4	
Oxidation 0	+1,22	49,4	4,6	

Im ersten Ladungstransfer werden mehr als zwei Elektronen pro C_{60} -Molekül übertragen, was wiederum auf Folgereaktionen hinweist. Da im ersten Zyklus der zweite Reduktionspeak nicht vollständig durchlaufen wurde, scheint die Derivatisierung nicht so stark fortgeschritten wie bei der Messung in $BMIMBF_4$ und es können daher Reoxidationspeaks beobachtet werden. Die ersten beiden sind in ihrer Lage analog zu den Reoxidationspeaks in $BMIMBF_4$ bei Beschränkung auf den ersten Ladungstransfer, der dritte bei $E_{pa}(3) = -0,63$ V vs. Fc/Fc^+ ist hinzugekommen. Um eventuell vorhandene weitere Reoxidationen zu erfassen, wurde die Schicht anodisch belastet.

Es zeigen sich jedoch keine elektrochemischen Reaktionen bis zu +1 V vs. Fc/Fc^+ , die von Reaktionsprodukten stammen können. Die Oxidation von ursprünglichem C_{60} bei +1,22 V entspricht nahezu den Werten, die für die Oxidation von C_{60} in Lösung in Benzonitril (1,30 V, [76]) und in Trichlorethan (1,26 V, [218]) gefunden wurden. Auffällig ist ein kleiner Peak bei +1,1 V vs. Fc/Fc^+ . Dieser deutet auf derivatisiertes C_{60} hin, da das Oxidationspotential durch Derivatisierung linear mit der Änderung der HOMO-Lage abnimmt [219]. Die Oxidation ist, wie im Rückscan zu sehen, völlig irreversibel (s. Abb. 5.3). Die übertragene Ladung von mehr als 4 Elektronen pro C_{60} ist ein Nachweis für vorhandene Folgereaktionen. Bei der erneuten Reduktion im zweiten Zyklus ist eine Reihe kleiner Reduktionspeaks vorhanden, wiederum ein Hinweis auf verschiedene Derivate. Die Lage des LUMO und damit des Reduktionspotentials ändert sich ebenfalls durch Derivatisierung [219]. Im Gegensatz zum ersten Zyklus wird der zweite Ladungstransfer vollständig durchlaufen. Anschließend werden erneut keine eindeutigen anodischen Stromantworten im Rückscan erhalten, die Schicht scheint vollständig umgesetzt.

5.1.3 Das elektrochemische Verhalten von C_{60} -Schichten in BMIMTf₂N

Wie bereits in Kapitel 3.2 beschrieben, werden für den Einsatz in organischen Feldeffekt-Transistoren Fullerenschichten auf Glimmer eingesetzt. Bei der elektrochemischen Reduktion in BMIMTf₂N wurden daher sowohl C_{60} -Schichten auf HOPG (analog zu den Messungen in BMIMBF₄ und BMIMCF₃SO₃) als auch C_{60} -Schichten auf Glimmer mit Goldkontakten zur Kontaktierung eingesetzt. In Abbildung 5.4 sind die Reduktionen einer C_{60} -Schicht auf HOPG und einer Fullerenschicht auf Glimmer mittels zyklischer Voltammetrie bei einem Potentialvorschub von 2 mV/s dargestellt. Zum Vergleich sind das elektrochemische Verhalten einer unbedampften HOPG-Elektrode und die Halbstufenpotentiale von C_{60} in Lösung angegeben. Die Ergebnisse der Reduktion der Schicht auf HOPG sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Die Reduktion der Fullerenschicht auf HOPG (schwarze Messkurve, Abb. 5.4) zeigt einen Vorpeak

Tabelle 5.3: Übersicht der Ergebnisse der elektrochemischen Reduktion von 250 nm dicken C_{60} -Schichten auf HOPG in BMIMTf₂N.

Ladungstransfer	E_p [V vs. Fc/Fc^+]	i_p [μA]	übertragene Ladung [e^- / C_{60}]	ΔE_p [mV]
Vorpeak Red.1	$\approx -1,6$			
Reduktion 1	-1,82	-52	3	
Oxidation 3	-1,51	0,5	<0,1	(Ox.3/Red.1): 310
Oxidation 2	-1,20	6,2	≈ 1	
Oxidation 1	-0,62	5,2	0,4	

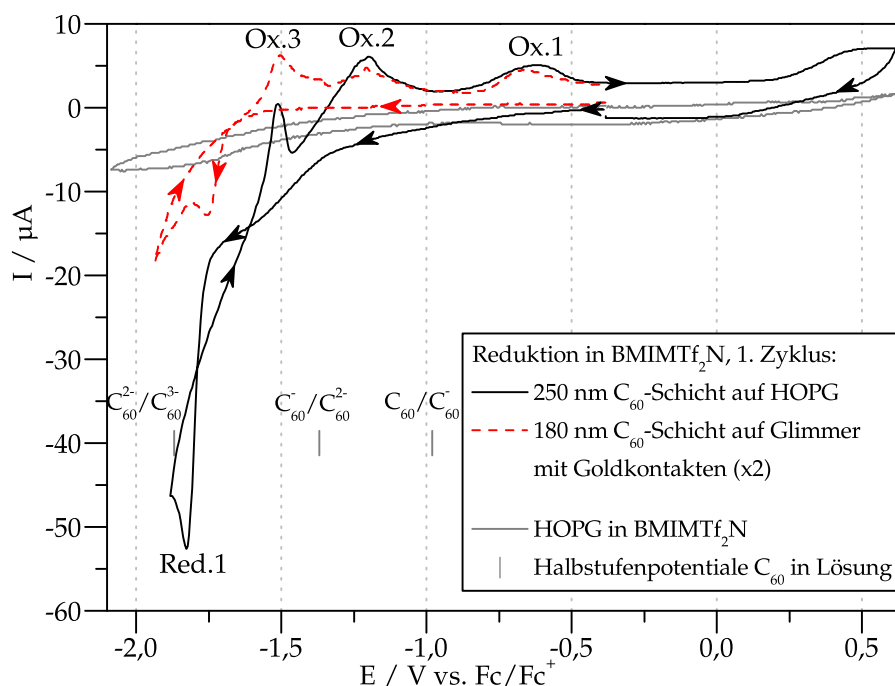


Abbildung 5.4: Zyklische Voltammogramme der Reduktion von C_{60} -Schichten in $BMIMf_2N$ bei einem Potentialvorschub von 2 mV/s im Vergleich zum Verhalten des Elektrolyten an einer unbedampften HOPG-Elektrode.

bei $-1,6 \text{ V}$, der Reduktionspeak selbst liegt bei $-1,82 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$. Der Ladungstransfer läuft auch nach Umkehr der Vorschubrichtung weiter, sodass sich die Kurven von Hin- und Rückscan schneiden. Während der Reduktion werden drei Elektronen pro Molekül übertragen. Im Rückscan sind drei Reoxidationspeaks bei $-1,51 \text{ V}$, $-1,20 \text{ V}$ und $-0,62 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$ erkennbar. Im weiteren Verlauf im anodischen Potentialbereich sind keine weiteren Oxidationsreaktionen messbar. Die Reduktion der C_{60} -Schicht auf Glimmer (gestrichelte Kurve, Abb. 5.4) verläuft ohne Vorpeak, der Reduktionspeak liegt bei $-1,76 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$. Im Rückscan treten die gleichen Reoxidationspeaks wie bei der Schicht auf HOPG auf. Diese liegen bei ($E_{pa}(3) = -1,50 \text{ V}$, $E_{pa}(2) = -1,21 \text{ V}$ und $E_{pa}(1) = -0,67 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$).

Die Reduktion in $BMIMf_2N$ fällt aus der Reihe der $BMIM^+$ -RTILs heraus. Während in $BMIMBF_4$ und $BMIMCF_3SO_3$ der erste Reduktionspeak um $-1,65 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$ liegt, ist er in $BMIMf_2N$ um nahezu 200 mV kathodisch verschoben. Durch unterschiedliche Schichtdicken kann diese Verschiebung nicht erklärt werden, da diese bei allen Untersuchungen im Rahmen der experimentellen Abweichungen gleich war. Die Reduktion scheint in einem ähnlichen Potentialbereich (Vorpeak, $E < -1,3 \text{ V}$) einzusetzen, der bei allen Lösungen vorhandenen deutliche Anstieg des Reduktionsstroms setzt aber später ein. Das Überschneiden der Messkurven von Hin- und Rückscan deutet darauf hin, dass die während der Reduktion ablaufenden Reaktionen kinetisch oder durch einen starken Potentialabfall in der Schicht zunächst gehemmt sind. Erst im Bereich stark kathodischer Potentiale setzt die Reduktion ein und läuft dann im Rückscan

auch bei höheren Potentialen weiter. Die Überschneidung tritt bei Reduktion der Fullerenschicht auf Glimmer aufgrund der weiter vorangetriebenen Reduktion (gleiches Umkehrpotential bei höherem Peakpotential) jedoch weniger stark auf. Die Reduktion wird bis in den Bereich einer möglichen Reduktion zu C_{60}^{3-} vorangetrieben. Dies wird unterstützt durch die übertragene Ladung von 3 Elektronen pro C_{60} . Allerdings verläuft die Reduktion noch bei deutlich höheren Potentialen im Rückscan weiter, sodass es sich eher um Folgereaktionen des gebildeten C_{60}^{2-} handelt. Während des Reoxidaladungstransfers Ox.3 wird nur eine geringe Ladungsmenge übertragen. Der Anteil an gebildetem C_{60}^{3-} liegt bei weniger als 10 %. Die 2. Reoxidation scheint dagegen vollständig zu verlaufen ($1 e^-/C_{60}$). Jedoch können in der letzten Reoxidationsstufe wiederum nur ca. 0,4 Elektronen pro Molekül übertragen werden.

Während das Reduktionsverhalten sich signifikant von dem in den bisher untersuchten Elektrolyten unterscheidet, ist das Reoxidalverhalten nach Überwindung der kinetischen Hemmungen vergleichbar. Wie bei den oben genannten Elektrolyten ist die Reduktion vollständig elektrochemisch und auch zum Großteil chemisch irreversibel. Der reversible Anteil kann jedoch, ausgehend von der letzten Oxidationsstufe, bis zu 40 % betragen. Zur Klärung der chemischen Reversibilität sind spektroskopische Untersuchungen notwendig, die in Kapitel 5.6, S. 79 ff. besprochen werden.

Nach der elektrochemischen Reduktion zeigten die C_{60} -Schichten auf Glimmer im Gegensatz zu den Schichten auf HOPG ein sehr inhomogenes Bild: Zwar hat auch hier eine Nanostrukturierung stattgefunden, aber beim Entfernen der ionischen Flüssigkeit und der anschließenden Reinigung lösten sich große Bereiche der Fullerenschicht von der Glimmeroberfläche. Die Wechselwirkungen zwischen C_{60} und Glimmer sind, wie bereits in Kapitel 3.2 angedeutet, geringer, sodass die Haftung für die Beanspruchung während der elektrochemischen Prozesse nicht ausreicht. Daher wurde der Einsatz reaktiver Haftvermittler untersucht. Die Ergebnisse sind in Kapitel 6.1 dargestellt.

5.2 Elektrochemische Nanostrukturierung von C_{60} -Schichten in ionischen Flüssigkeiten der Zusammensetzung $A^+Tf_2N^-$

Die Reduktion von C_{60} -Schichten in $BMIMTf_2N$ fällt etwas aus der Reihe der untersuchten ionischen Flüssigkeiten heraus: Der Ladungstransfer findet bei niedrigeren Potentialen als bei der Reduktion in $BMIMBF_4$ und in $BMIMCF_3SO_3$ statt und der Anteil reversibler Vorgänge bei der Reduktion von C_{60} -Schichten erscheint höher. Im Folgenden sind die Ergebnisse der elektrochemischen Reduktion von C_{60} -Schichten in weiteren ionischen Flüssigkeiten mit Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (Tf_2N^-) als Anion dargestellt. Hierfür wurden ionische Flüssigkeiten eingesetzt, die nach einem modifizierten Verfahren gereinigt und getrocknet wurden (siehe Kapitel 7.2). An dieser Stelle muss auf die Bedeutung einer effektiven Reinigung hingewiesen werden. Insbesondere ionische Flüssigkeiten mit dreifach substituierten Imidazoliumkationen

weisen häufig Schmelzpunkte auf, die im Bereich der Raumtemperatur liegen. Bei einem entsprechenden Anteil an Verunreinigungen liegt der Schmelzpunkt meist niedriger, sodass die ionischen Flüssigkeiten als bei Raumtemperatur flüssig gelten. Nach Reinigung und Trocknung liegen sie bei Raumtemperatur im festen Zustand vor.

5.2.1 Das elektrochemische Verhalten von C_{60} -Schichten in EMMIMTf₂N

Die Verwendung von 1-Ethyl-2,3-Dimethylimidazolium (EMMIM⁺) (Abb. 5.1b) als Kation ist insofern interessant, dass der leicht saure Charakter [220] und die damit einhergehende Reaktivität [221] des zweifach substituierten Imidazoliums (wie beispielsweise BMIM⁺) durch Methylierung des C(2)-Wasserstoffs (Abb. 5.1a) unterdrückt werden sollte. Auf die Reaktivität der ionischen Flüssigkeiten wird näher in Abschnitt 5.6 eingegangen.

Bei den Versuchen wurden 250 nm dicke C_{60} -Schichten auf HOPG in gereinigtem EMMIMTf₂N in verschiedenen kathodischen Potentialbereichen untersucht. In Abbildung 5.5 sind die Strom-Spannungskurven der zyklischen Voltammetrie von Fullerschichten in EMMIMTf₂N dargestellt. Die Ergebnisse der Reduktion sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst.

Aufgrund des kathodischen Potentialfensters der ionischen Flüssigkeit kann die Re-

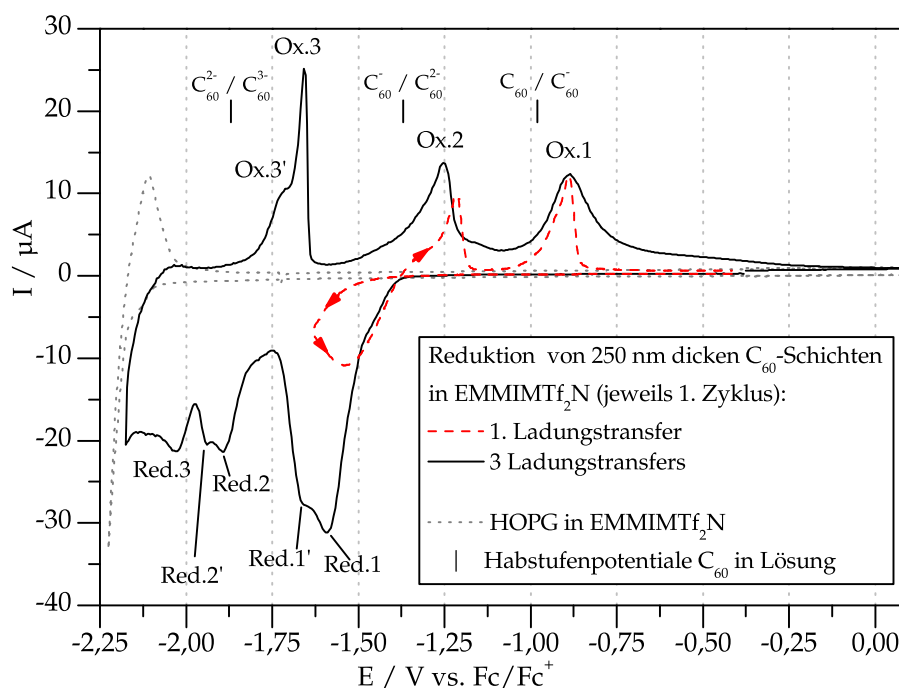


Abbildung 5.5: Zyklische Voltammogramme der Reduktion von 250 nm dicken C_{60} -Schichten in EMMIMTf₂N bei einem Potentialvorschub von 2 mV/s im Vergleich zum Verhalten des Elektrolyten an einer unbedampften HOPG-Elektrode.

Tabelle 5.4: Übersicht der Ergebnisse der elektrochemischen Reduktion von 250 nm dicken C_{60} -Schichten in EMMIMTf₂N.

Ladungstransfer	E_p [V vs. Fc/Fc ⁺]	i_p [μA]	übertragene Ladung [e ⁻ / C_{60}]	ΔE_p [mV]
Reduktion 1	-1,59	-31	2,9 (1+1'); LT1: 0,8	
Reduktion 1'	-1,65			
Reduktion 2	-1,89	-21	2,2 (2+2'+3+3')	
Reduktion 2'	-1,94			
Reduktion 3	-2,02	-21		
Oxidation 3'	-1,71			(Ox.3' / Red.2'): 230
Oxidation 3	-1,66	24,9	0,6	(Ox.3 / Red.2): 230
Oxidation 2	-1,25	13,7	0,8; LT1: 0,24	
Oxidation 1	-0,89	12,3	1; LT1: 0,35	

LT1 – Beschränkung auf den 1. Ladungstransfer (gestrichelte Messkurve, Abb. 5.5)

duktion der Fullerschichten über den Bereich des zweiten Reduktionspeaks hinaus durchgeführt werden (schwarze Kurve, Abb. 5.5). Dabei können drei Reduktionen beobachtet werden: $E_{pc}(\text{Red.1}) = -1,59$ V, $E_{pc}(\text{Red.2}) = -1,89$ V und $E_{pc}(\text{Red.3}) = -2,02$ V. Die ersten beiden Ladungstransfers weisen einen zweiten Peak bei $E_{pc}(\text{Red.1}') = -1,65$ V und $E_{pc}(\text{Red.2}') = -1,94$ V auf. Während des ersten Ladungstransfers werden rund 3 Elektronen pro Fullerenmolekül übertragen, während des zweiten und dritten zusammen etwas mehr als 2 Elektronen pro C_{60} . Das Verhältnis der Peakströme von erstem und zweitem Reduktionspeak ist im Vergleich zur Reduktion in BMIMBF₄ (siehe Abbildung 5.2) genau entgegengesetzt. Nach der Umkehr der Vorschubrichtung können drei Reoxidationspeaks beobachtet werden: $E_{pa}(\text{Ox.3}) = -1,66$ V, $E_{pa}(\text{Ox.2}) = -1,25$ V und $E_{pa}(\text{Ox.1}) = -0,89$ V. Ersterer weist einen Vorpeak bei $E_{pa}(\text{Ox.3}') = -1,71$ V auf und es werden 0,6 e⁻ / C_{60} übertragen. Beim zweiten und dritten anodischen Ladungstransfer fließt eine Ladung von jeweils ca. 1 Elektron pro C_{60} -Molekül.

Bei Beschränkung auf den ersten kathodischen Ladungstransfer (gestrichelte Messkurve, Abb. 5.5) setzt der Ladungstransfer erst kurz vor Erreichen des Umkehrpotentials ein und erreicht bei -1,54 V sein Maximum. Die Kurven von Hin- und Rückscan überschneiden sich und es treten zwei anodische Ladungstransfers bei $E_{pa}(\text{Ox.2}) = -1,21$ V und $E_{pa}(\text{Ox.1}) = -0,89$ V auf.

Die Peakbreite bei halber Höhe des ersten kathodischen Ladungstransfers ist mit 180 mV nahezu doppelt so breit wie der theoretische Wert von 90,6 mV für ein adsorbiertes System an der Elektrodenoberfläche [89]. Während des ersten Reduktionsschrittes wird zunächst C_{60}^{2-} gebildet, wie der Vergleich mit den Halbstufenpotentialen des C_{60} in Lösung zeigt. Wie von Rapta *et al.* beschrieben, ist das Dianion sehr reaktiv und reagiert z.B. mit dem Elektrolyten oder weiterem C_{60} [57] unter Bildung von Dimeren, Polymeren und derivatisiertem C_{60} . Der Wert von mehr als 2 e⁻ pro Fuller-

enmolekül und der nachgelagerte Peak (Red.1') zeigen diese Folgereaktionen an. Der nachfolgende zweite Ladungstransfer ist wiederum aufgespalten. Verglichen mit der Reduktion in Lösung handelt es sich um die Bildung des Trianions C_{60}^{3-} aus vorhandenem Dianion und der weiteren Reduktion der entstandenen Derivate. Beim dritten Ladungstransfer ($E_{pc}(3)$) scheint es sich nicht um die Bildung von C_{60}^{4-} zu handeln sondern um weitere Folgereaktionen, da das erreichte Potential nicht für eine weitere Reduktion des Trianions ausreicht.

Nach der Umkehr der Vorschubrichtung steht dem dritten kathodischen Ladungstransfer keine Reoxidation gegenüber. Das bekräftigt die Aussage, dass kein C_{60}^{4-} gebildet wird. Allerdings können Umordnungen der Schichtstruktur, welche während der Nanostrukturierung auftreten können, zu einer Verschiebung der Reoxidation zu weniger kathodischen Potentialen führen [82]. Bis auf die Form des Reoxidationspeaks (Ox.3) ähnelt die anodische Stromantwort der der Reoxidation von C_{60} in Lösung: Das Halbstufenpotential liegt vor allem für die letzten beiden anodischen Ladungstransfers nahe den Halbstufenpotentialen von C_{60} in Lösung (hier: -1,25 V und -0,89 V vs. Fc/Fc^+ , in Lösung: -1,37 V und -0,98 V vs. Fc/Fc^+). Ein Hinweis darauf, dass es sich hier um einen Auflösungs-Abscheidungsmechanismus handeln könnte [222], bei dem reduzierte Fulleridionen in den Elektrolyten diffundieren und sich nach der Reoxidation zu neutralem C_{60} wieder auf der Elektrodenoberfläche abscheiden. Die Reaktionen sind wiederum elektrochemisch irreversibel, der Abstand von Reduktions- und Oxidationspeak beträgt jeweils mehr als 200 mV. Auch chemisch ist die Umsetzung bis in den dritten kathodischen Ladungstransfer irreversibel, das Verhältnis der übertragenen Ladungsmengen liegt bei 2,1 (anodisch/kathodisch).

Bei Beschränkung auf den ersten Ladungstransfer (gestrichelte Messkurve in Abbildung 5.5) ist die elektrochemische Reaktion der Fullerschicht wie bei der Reduktion in BMIMTf₂N zunächst kinetisch gehemmt, sodass bei nahezu identischer Schichtdicke und -topographie nach Umkehr der Vorschubrichtung der Stromfluss weiter zunimmt und eine Umsetzung der Schicht erfolgt. Der dabei erreichte Peakstrom ist jedoch deutlich geringer. Infolge dessen sind die geflossenen Ladungen bei den Reoxidationen im anodischen Bereich deutlich geringer. Die Peakpotentiale sind mit $E_{pa}(2) = -1,21$ V und $E_{pa}(1) = -0,89$ V nahezu identisch mit den Reoxidationen nach dem 3. Ladungstransfer. Damit können diese beiden anodischen Ladungstransfers eindeutig der Oxidation von Produkten des ersten kathodischen Ladungstransfers zugeschrieben werden. Die übertragene kathodische Ladungsmenge von 0,8 Elektronen pro C_{60} weist auf eine nur unvollständige Umsetzung der Fullerschicht im ersten Ladungstransfer hin, da im erreichten Potentialfenster auch die Umsetzung zum Dianion möglich ist. Dieses wird aber zumindest teilweise gebildet, wie es die zwei anodischen Peaks im Rückscan unterstreichen. Die übertragene Ladung ist für die Oxidation (2) geringer als für die Oxidation (1) (siehe Tabelle 5.4), es wird also mehr neutrales C_{60} zurückgewonnen als durch die Reoxidation vom Dianion zu C_{60}^- möglich wäre. Ein Teil der Schicht wurde während der Reduktion nur zum einfach geladenen Anion umgesetzt. Dies ist vor allem im Hinblick auf eine möglichst reversible Umsetzung der Schicht von Interesse, da C_{60}^- deutlich reaktionsträger als C_{60}^{2-} ist und so Nebenreaktionen vermieden

werden können. Für eine weitere Aufklärung des Reaktionsmechanismus wurde die Nanostrukturierung spektroskopisch untersucht, näheres hierzu in Abschnitt 5.6.

5.2.2 Das elektrochemische Verhalten von C_{60} -Schichten in $BMPyTf_2N$

Bei den Experimenten in 1-Butyl-1-Methylpyrrolidinium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imid wurden nicht nur der erste Zyklus, sondern auch die nachfolgenden Zyklen aufgezeichnet. Dabei wurden die 250 nm dicken Fullerschichten auf HOPG bei einem Potentialvorschub von 2 mV/s in verschiedenen kathodischen Potentialbereichen untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.6 und Tabelle 5.5 dargestellt.

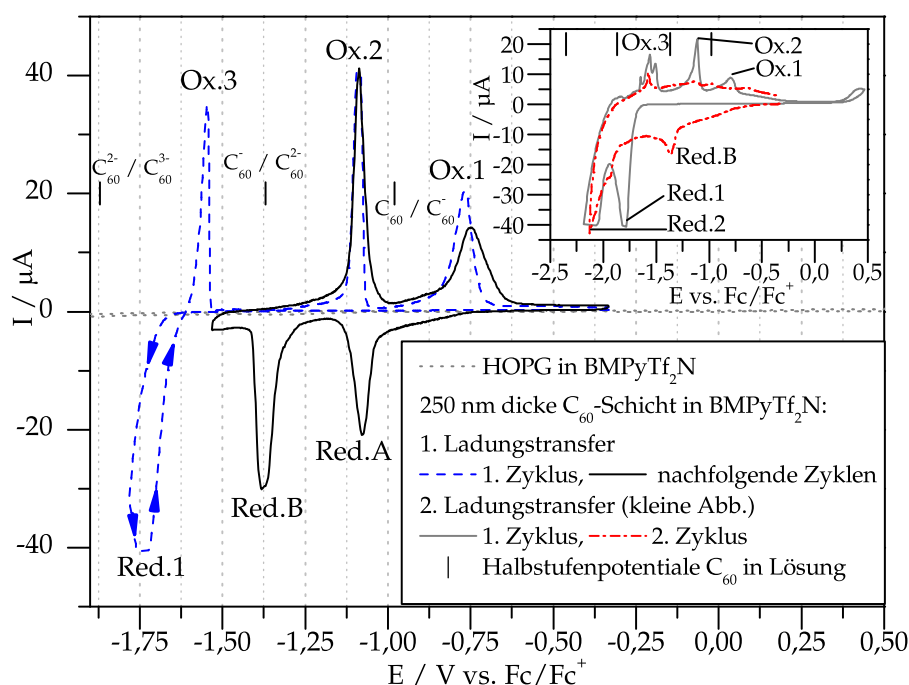


Abbildung 5.6: Zyklische Voltammogramme der Reduktion von 250 nm dicken C_{60} -Schichten in $BMPyTf_2N$ bei einem Potentialvorschub von 2 mV/s im Vergleich zum Verhalten des Elektrolyten an einer unbedampften HOPG-Elektrode. Große Abb.: Beschränkung auf den ersten kathodischen Ladungstransfer. Kleine Abb.: Im Potentialfenster des $BMPyTf_2N$ mögliche Ladungstransfers.

Der Elektrolyt zeigt im angelegten Potentialbereich keine elektrochemische Aktivität (graue gepunktete Messkurve, Abb. 5.6). Bei Reduktion einer Fullerschicht können zwei kathodische Ladungstransfers beobachtet werden (Abbildung 5.6, kleines Bild). Im Rückscan sind drei anodische Ladungstransfers messbar (Oxidation 3, 2, 1). Der Peak (Ox.3) ist in mehrere kleine Peaks aufgespalten. Im zweiten, darauffolgenden Zyklus ist die Irreversibilität der vorangegangenen Reaktionen deutlich zu erkennen, der Reduktionspeak (Ox.1) fehlt völlig.

Tabelle 5.5: Übersicht der Ergebnisse der elektrochemischen Reduktion von 250 nm dicken C_{60} -Schichten in $BMPyTf_2N$.

Ladungs- transfer	E_p [V vs. Fc/Fc^+]	i_p [μA]	übertragene Ladung [e^- / C_{60}]	ΔE_p [mV]
Reduktion A	-1,08	-21	0,5 (schwarze Messkurve)	
Reduktion B	-1,38	-30	0,5 (schwarze Messkurve)	
Reduktion 1	-1,75	< -40	1 (LT1)	
Reduktion 2	< -2,1			
Oxidation 3	-1,55	35	0,2 (gestrichelt)	(Ox.3/Red.1): 200
Oxidation 2	-1,09	40	0,5 (schwarz); 0,3 (LT1)	(Ox.2/Red.B): 290
Oxidation 1	-0,77	20	0,5 (schwarz); 0,3 (LT1)	(Ox.1/Red.A): 310
LT1 – Beschränkung auf den ersten Ladungstransfer im 1. Zyklus (gestrichelte Messkurve, großes Bild, Abb. 5.6.)				

Bei Beschränkung auf den ersten Reduktionsladungstransfer (Abbildung 5.6, großes Bild, gestrichelte Messkurve) ähnelt das Reduktionsverhalten den vorangegangenen Untersuchungen: Die Schicht zeigt zunächst keine kathodische Stromantwort, erst kurz vor Umkehr der Vorschubrichtung setzt die Reduktion ein und läuft dann wieder im Rückscan weiter ($E_{pc}(1) = -1,75$ V). Es werden drei Reoxidationspeaks bei $E_{pa}(3) = -1,55$ V, $E_{pa}(2) = -1,09$ V und $E_{pa}(1) = -0,77$ V beobachtet. In den nachfolgenden Zyklen (schwarze Messkurve, Abb. 5.6) treten Reduktionen bereits vor dem ersten Ladungstransfer des ersten Zyklus auf. Diese liegen bei $E_{pc}(A) = -1,08$ V und $E_{pc}(B) = -1,38$ V vs. Fc/Fc^+ . Im Rückscan treten die gleichen Reoxidationspeaks wie im ersten Zyklus auf, der letzte ist lediglich leicht positiv zu $E_{pa}(1) = -0,75$ V verschoben. Dies ändert sich auch nicht in den folgenden Zyklen, bei denen jeweils die ersten beiden kathodischen Ladungstransfers und die entsprechenden Reoxidationen ablaufen.

Die ablaufenden Reaktionen scheinen reversibel durchführbar zu sein. Das Verhältnis der übertragenen Ladungen der kathodischen und anodischen Ladungstransfers ist nahezu ausgeglichen. Die übertragene Ladung entspricht für beide Reduktionen und beide Reoxidationen jeweils $0,5 e^- / C_{60}$. Es steht demnach nicht das gesamte Schichtvolumen für die reversible Umsetzung zur Verfügung. Es handelt sich nicht um einen elektrochemisch reversiblen Ladungstransfer einer adsorbierten Schicht, denn dann müssten die entsprechenden Reduktions- und Oxidationspeaks beim gleichen Peakpotential auftreten. Auch für ein reversibles Redoxsystem in Lösung sind die Abstände mit mehr als 200 mV zu groß. Ein derart chemisch reversibles Verhalten wurde von Chlistunoff *et al.* für die Reduktion von C_{60} -Schichten in Acetonitril-Lösungen, die Metall-Bipyridin-Komplexe enthielten, gefunden [85,86]. Auffällig ist auch die scharfe Form der anodischen Peaks. Die Halbwertsbreiten (ΔE_{hh}) liegen für den ersten Zyklus für $E_{pa}(3)$ bei $\Delta E_{hh}(3) = 27$ mV, für $E_{pa}(2)$ bei $\Delta E_{hh}(2) = 23$ mV und für $E_{pa}(1)$ bei $\Delta E_{hh}(1) = 61$ mV. Solch scharfe Peaks wurden für die Reoxidation in Acetonitril unter Anwesenheit großer Kationen (Tetrabutylammonium oder Metall-Bipyridin-

Komplexe) in Abhängigkeit von der Vorschubgeschwindigkeit berichtet [55, 85, 91]. Mit abnehmender Scanrate (v) nahm die Halbwertsbreite ab, sodass für $v = 2 \text{ mV/s}$ ein ähnliches Verhalten wie in Abbildung 5.6 erhalten wird. Für die nachfolgenden Zyklen ergibt sich eine geringfügige Verbreiterung auf $\Delta E_{\text{hh}}(2) = 33 \text{ mV}$ und eine stärkere für $E_{\text{pa}}(1)$ auf $\Delta E_{\text{hh}}(1) = 106 \text{ mV}$. Letzteres liegt nahe der theoretischen Halbwertsbreite für den reversiblen Einelektronentransfer einer adsorbierten Schicht ($90,6 \text{ mV}$). Aufgrund der verzögerten anodischen Stromantworten ($\Delta E_{\text{p}}(\text{Red.A/Ox.1}) = 330 \text{ mV}$, $\Delta E_{\text{p}}(\text{Red.B/Ox.2}) = 290 \text{ mV}$ und $\Delta E_{\text{p}}(\text{Red.1/Ox.3}) = 200 \text{ mV}$) kann wiederum von einem langsamen Reaktionsschritt zwischen kathodischem und anodischem Ladungstransfer ausgegangen werden. Chlistunoff *et al.* erklären die beobachteten Phänomene (geringe Peakbreite, hohe Reoxidationsströme, verzögerte Reoxidation) durch Nukleation und Ausbildung einer neuen kristallinen Phase [85]. Dies erscheint sinnvoll, da eine Nanostrukturierung auch bei der Reduktion in wässrigen Lösungen (siehe Abschnitt 4) erfolgte. Zur Analyse der Schichtbeschaffenheit wurden die Fullerschichten nach den elektrochemischen Experimenten rasterkraftmikroskopisch untersucht, näheres hierzu in Abschnitt 5.3. Aber auch eine Einlagerung von Gegenionen, wie von Jehoulet und Bard vermutet [82], kann als Ursache nicht ausgeschlossen werden.

Bei Erreichen des zweiten Ladungstransfers im ersten Zyklus (Abbildung 5.6, kleines Bild) wird deutlich mehr als ein e^- je C_{60} verbraucht, was auf Folgereaktionen wie in wässriger Lösung hinweist. Dies wird nach Umkehr der Vorschubrichtung bestätigt, die Stromantwort zeigt eine Reihe von Oxidationspeaks. Im Bereich $E_{\text{pa}}(3)$ sind drei Peaks erkennbar, die von verschiedenen C_{60} -Derivaten stammen können. $E_{\text{pa}}(2)$ und $E_{\text{pa}}(1)$ können dem oben genannten Verhalten zugeordnet werden. In den folgenden Zyklen ähnelt das Verhalten der Reduktion und Oxidation einer Polymerschicht, in der aufgrund vieler unterschiedlich langer und verzweigter Polymerketten kein eindeutiger Reduktions- oder Oxidationspeak beobachtet werden kann. Die Polymerisierung kann eine der ablaufenden Reaktionen sein. Die Irreversibilität der Reduktion bei negativeren Potentialen wurde auch von Jehoulet und Bard berichtet [82].

5.2.3 Das elektrochemische Verhalten von C_{60} -Schichten in TESTf_2N

Als weiterer Vertreter der Tf_2N -haltigen ionischen Flüssigkeiten wurde Triethylsulfonium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (TESTf_2N) eingesetzt. Die zykl voltammetrische Reduktion von 250 nm dicken C_{60} -Schichten in TESTf_2N wurde mit dem elektrochemischen Verhalten des Elektrolyten an einer unbedampften HOPG-Elektrode verglichen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.7 und Tabelle 5.6 dargestellt.

Bei der Reduktion von C_{60} -Schichten in TESTf_2N (schwarze Messkurve, Abb. 5.7), sind zwei Ladungstransfers beobachtbar: Bei $E_{\text{pc}}(\text{Red.1}) = -1,44 \text{ V}$ und $E_{\text{pc}}(\text{Red.2}) = -1,70 \text{ V}$ vs. Fc/Fc^+ . Bei beiden wird eine Ladung von nahezu zwei Elektronen pro C_{60} -Molekül übertragen. Im Rückscan sind zwei anodische Ladungstransfers erkennbar. Die Reoxidation (2) ist in drei Peaks aufgespalten, der Größte liegt bei $E_{\text{pa}}(2') = -1,18 \text{ V}$ vs. Fc/Fc^+ . Die zweite Reoxidation findet bei $E_{\text{pa}}(1) = -0,55 \text{ V}$ statt.

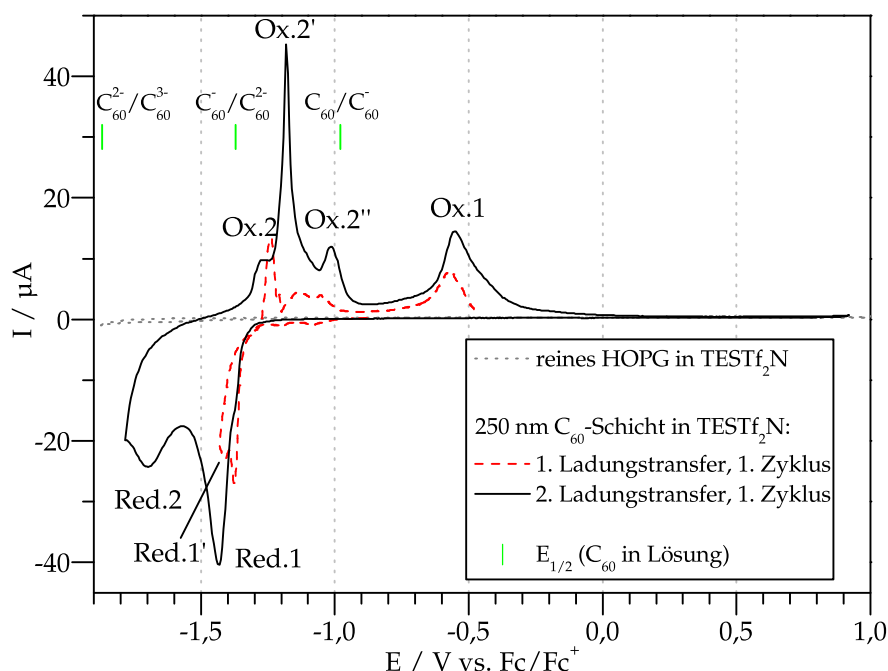


Abbildung 5.7: Zyklische Voltammogramme der Reduktion von 250 nm dicken C_{60} -Schichten in $TESTf_2N$ bei einem Potentialvorschub von 2 mV/s. Bei allen gezeigten Zyklovoltammogrammen handelt es sich um den 1. Zyklus einer jeweils neuen Schicht.

Tabelle 5.6: Übersicht der Ergebnisse der elektrochemischen Reduktion von 250 nm dicken C_{60} -Schichten in $TESTf_2N$.

Ladungs- transfer	E_p [V vs. Fc/Fc^+]	i_p [μA]	übertragene Ladung [e^- / C_{60}]	ΔE_p [mV]
Reduktion 1	-1,44	-40	1,7; LT1: ≈ 1	
Reduktion 2	-1,70	-24	1,7	
Oxidation 2	-1,25	10	1,34 (Ox.2+2'+2'')	(Ox.2/Red.1): 190
Oxidation 2'	-1,18	45	0,4 (LT1, Ox.2+2'+2'')	
Oxidation 2''	-1,01	12		
Oxidation 1	-0,55	14,5	0,7; LT1: 0,4	

LT1 – Beschränkung auf den 1. Ladungstransfer (gestrichelte Messkurve, Abb. 5.7)

Wird die Reduktion auf den ersten Ladungstransfer beschränkt (gestrichelte Messkurve, Abb. 5.7), verändert sich das Verhältnis der anodischen Peakströme. Der Peakstrom der Oxidation (Ox.2) ist mit 13 μA dreimal so groß wie die Peakströme $i_p(Ox.2')$ und $i_p(Ox.2'')$. Der letzte anodische Ladungstransfer (Ox.1) bleibt in seinem Verhalten unverändert.

Der Betrag des gemessenen Peakstromes der ersten Reduktion ist wie bei Reduktion in $EMMIMTf_2N$ nahezu doppelt so groß wie der der zweiten Reduktion (40 μA bzw.

24 μA). Bei beiden wird jedoch die nahezu gleiche Ladungsmenge ($1,7\text{ e}^- / C_{60}$) übertragen. Das Reoxidationsverhalten nach den beiden Reduktionen ähnelt dem bei Reduktion bis zum zweiten Ladungstransfer in BMPyTf_2N (Abbildung 5.6, kleines Bild). Der Reoxidationspeak bei $E_{\text{pa}}(1) = -0,55\text{ V}$ deutet aufgrund der starken Verschiebung zu positiven Potentialen auf strukturelle Änderungen hin. Allgemein kann dafür die Verbindung von elektrochemisch irreversiblen und chemisch reversiblen Reaktionen angenommen werden [89, S. 87 ff.]. Beschränkt man die Reduktion auf den ersten Ladungstransfer (Abbildung 5.7, gestrichelte Messkurve), wird im Gegensatz zur Reduktion in $\text{EMMIMTf}_2\text{N}$ und in BMPyTf_2N kein so deutlich reversibles Verhalten erhalten. Die Reaktion verläuft ähnlich wie die Reduktion in den ionischen Flüssigkeiten der Zusammensetzung BMIM^+X^- . Offenbar finden trotz der Reinigung der ionischen Flüssigkeit Folgereaktionen statt. Dafür gibt es zwei Hinweise: 1.) Der Wassergehalt in TESTf_2N ist deutlich höher gegenüber $\text{EMMIMTf}_2\text{N}$ und BMPyTf_2N (siehe Abschnitt 7.2) und 2.) Bei der Untersuchung des elektrochemischen Fensters und der Aktivität der reinen Lösung an einer unbedampften HOPG-Elektrode gab es eine auffällige Veränderung: Nach dem Ende des Experiments zeigte sich in dem Bereich der Elektrode, der mit der Lösung in Kontakt war, eine optisch sichtbare Filmbildung, obwohl die elektrochemisch detektierbare Aktivität sehr gering war. Dies beeinflusst offenbar die chemische Reversibilität der Reduktion in TESTf_2N .

5.3 Rasterkraftmikroskopische Analyse der Topographie von C_{60} -Schichten nach der elektrochemischen Nanostrukturierung in ionischen Flüssigkeiten

5.3.1 Topographie der C_{60} -Schichten nach der Reduktion in BMIMBF_4

Die Topographie der Schichten nach der Reduktion in BMIMBF_4 wurde mit dem Rasterkraftmikroskop untersucht. In Abbildung 5.8 sind zwei Ausschnitte von 250 nm dicken C_{60} -Schichten auf HOPG nach dem ersten Ladungstransfer (5.8a) und nach dem zweiten Ladungstransfer (5.8b) dargestellt. In Abbildung 5.9 ist ein weiterer Detailausschnitt zum Vergleich der Schichttopographie vor und nach der elektrochemischen Reduktion gezeigt.

Eine Nanostrukturierung, wie sie in wässriger Lösung gefunden wurde, findet auch bei Reduktion in der ionischen Flüssigkeit, bei Beschränkung auf den ersten kathodischen Ladungstransfer statt. Dabei wird die Schichttopographie vollständig verändert. Die nach der Bedampfung vorhandenen molekular flachen Terrassen und insbesondere die Korngrenzen (siehe Abb. 5.9a) sind nach der elektrochemischen Reduktion nicht mehr erkennbar. Stattdessen werden Cluster mit einem Durchmesser von 200 nm bis 500 nm und gebildet. Diese sind bis zu 150 nm hoch. Das ist eine deutliche Veränderung gegenüber der Reduktion von C_{60} -Schichten in wässrigen Lösungen. Die Cluster sind bei Reduktion in BMIMBF_4 zehnmal größer. Dies kann an der ge-

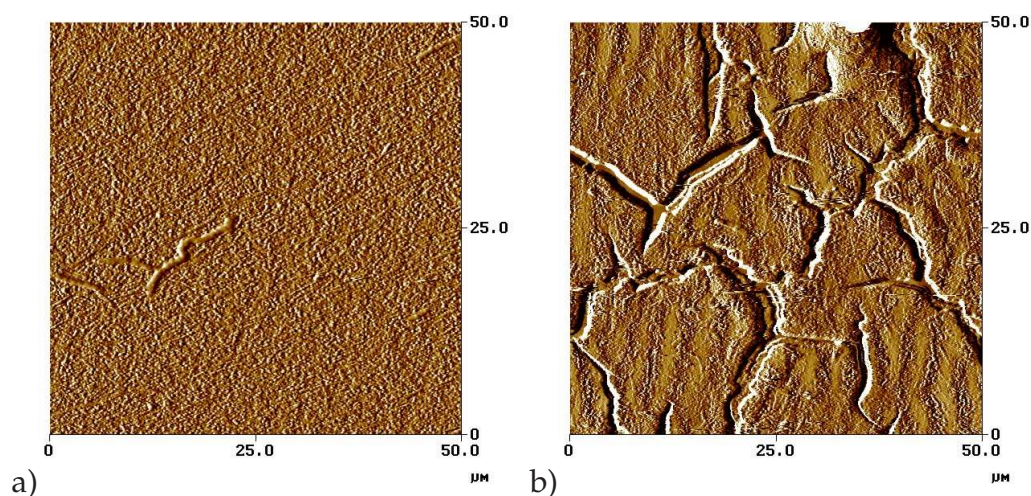


Abbildung 5.8: AFM-Aufnahmen von 250 nm dicken C_{60} -Schichten auf HOPG nach der elektrochemischen Nanostrukturierung in $BMIMBF_4$: a) Nach dem ersten und b) nach dem zweiten Ladungstransfer.

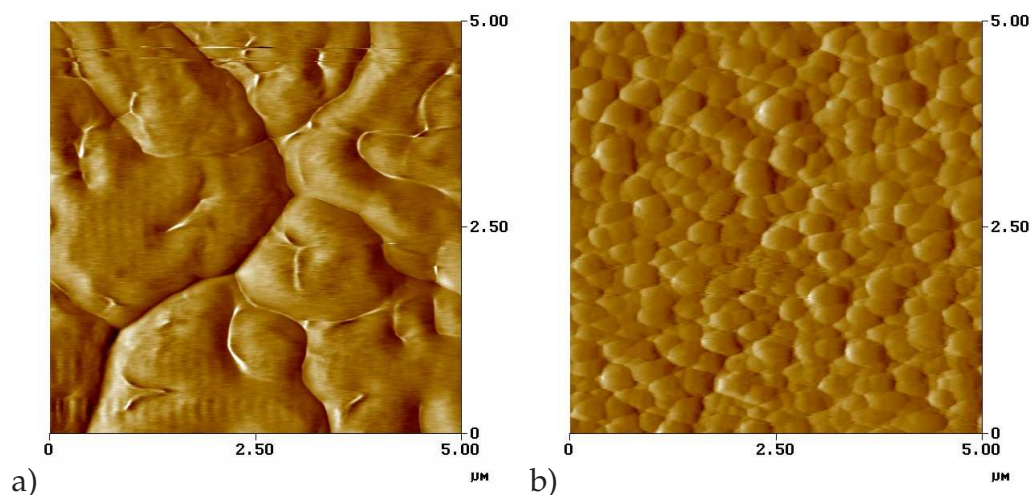


Abbildung 5.9: AFM-Aufnahmen von 250 nm dicken C_{60} -Schichten auf HOPG: a) vor und b) nach der elektrochemischen Nanostrukturierung in $BMIMBF_4$ im ersten Ladungstransfer.

ringeren Reaktivität des Elektrolyten liegen. Die Bildung größerer polymerer Cluster wird bei der Reduktion in wässriger Lösung durch die Protonierung und Bildung von $C_{60}H_x$ gestoppt, was in $BMIMBF_4$ nicht der Fall zu sein scheint. Besonders positiv ist die Homogenisierung der Oberfläche im Hinblick auf den Einsatz der Schichten als aktives Material in elektronischen Bauteilen zu bewerten, da Korngrenzen im Transistorkanal allgemein als hinderlich für eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit angesehen werden [39]. Durch die Beschränkung auf den ersten Ladungstransfer wird über einen sehr weiten Bereich, der die Kanallänge von labormaßstäblichen Transistoren erreicht ($\geq 50 \mu m$) und eine gleichmäßige Schichtstruktur gebildet. Anders verhält es

sich jedoch, wenn die Nanostrukturierung bis zum zweiten Ladungstransfer vorangetrieben wird (Abb. 5.8b). Es zeigen sich deutlich Auflösungserscheinungen. Die nach dem ersten Ladungstransfer homogene Oberfläche bekommt sehr tiefe Risse, sodass die HOPG-Oberfläche sichtbar wird. Es entstehen isolierte Inseln, auf deren Oberfläche zum Teil noch die Nanostrukturierung erkennbar ist. Solch eine Schichttopographie ist im Hinblick auf einen Einsatz in Bauelementen nicht vorteilhaft, sodass für die Anwendung in OFETs die Nanostrukturierung auf den ersten Ladungstransfer zu beschränken ist.

5.3.2 Topographie der C_{60} -Schichten nach der Reduktion in den weiteren ionischen Flüssigkeiten

Die elektrochemische Reduktion von Fullerenschichten führt in allen untersuchten ionischen Flüssigkeiten topographisch zum gleichen Ergebnis: Es findet wie in BMIMBF₄ eine Nanostrukturierung statt, bei der Cluster mit einem Durchmesser von rund 300 nm gebildet werden. Daher werden die AFM-Untersuchungen zur elektrochemischen Nanostrukturierung in den weiteren ionischen Flüssigkeiten zusammengefasst.

Auch wenn sich die elektrochemischen Aktivitäten unterscheiden, so zeigt die Topographie der Schichten nach der Nanostrukturierung ein ähnliches Bild in allen untersuchten ionischen Flüssigkeiten. Beispielhaft ist in Abbildung 5.10a) die rasterkraftmikroskopische Aufnahme einer 250 nm dicken C_{60} -Schicht nach der elektrochemischen Nanostrukturierung in BMIMBF₄ mit Beschränkung auf den ersten Ladungstransfer dargestellt. Generell werden Cluster mit einer Durchmesservariation von 200 nm bis 500 nm im ersten Zyklus und ersten Ladungstransfer erhalten. Dabei wird eine sehr

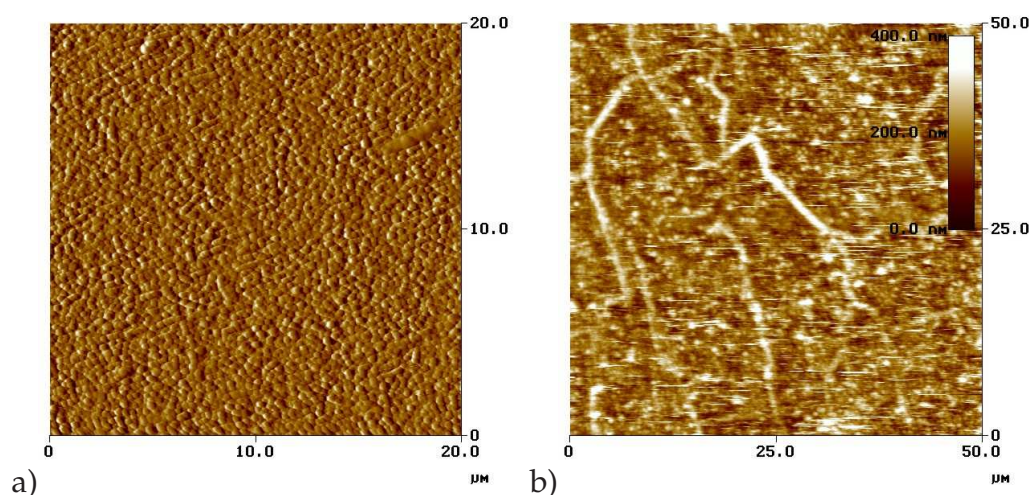


Abbildung 5.10: AFM-Aufnahmen von 250 nm dicken C_{60} -Schichten auf HOPG nach der elektrochemischen Nanostrukturierung: a) Nach dem ersten Ladungstransfer in BMIMBF₄. b) Nach fünf Zyklen in BMPyTf₂N mit deutlicher Abbildung der darunter liegenden Graphitstufen.

homogene Schichtstruktur erhalten. Die Korngrenzen zwischen den einzelnen C_{60} -Kristalliten und -Inseln sind nicht mehr erkennbar. Wird die Reduktion bis in den zweiten Ladungstransfer vorangetrieben, löst sich die Schicht teilweise auf (siehe Abbildung 5.8b).

Werden mehrere voltammetrische Zyklen durchfahren, tritt eine Eigenschaft der darunter liegenden HOPG-Substrate in den Vordergrund: Die elektrochemische Aktivität der Graphitkanten ist viel höher als die der Flächen. Daher laufen Prozesse an den aus dem Substrat heraustretenden Stufen deutlich schneller ab [223]. Das führt dazu, dass bei mehreren Zyklen eine Anhäufung der Clusterbildung an den Graphitstufen sichtbar wird. Dies ist in Abbildung 5.10b) ersichtlich. Nach fünf Zyklen in $BMPyTf_2N$ sind die Graphitstufen als helle Bereiche, d.h. starke Erhöhungen in der nanostrukturierten Schicht abgebildet. Diese Bereiche weisen laterale Ausdehnungen bis in den Mikrometerbereich auf und sind damit deutlich größer als die im ersten Ladungstransfer erhaltenen Cluster. Es muss also einen deutlichen Stofftransport hin zu den Graphitstufen geben, da diese während der Bedampfung das Kristallwachstum begrenzen und sich damit im Bereich der Korngrenzen befinden, einem Bereich mit geringerer Fullerdichte. Dies verdeutlicht die Notwendigkeit einer homogenen und hochgeordneten Schichtherstellung, damit dieser Effekt möglichst wenig zum Tragen kommt. Der Stofftransport hin zu den Bereichen hoher elektrochemischer Aktivität kann unter anderem dadurch zustande kommen, dass die reduzierten Spezies als geladene Anionen in der ionischen Flüssigkeit löslich sind. Aufgrund der Viskosität der RTILs diffundieren sie jedoch nicht in den Elektrolyten sondern in der Diffusionsschicht nahe der Elektrode. Nach Umkehr der Vorschubrichtung werden diese reoxidiert und scheiden sich auf der Elektrode ab. Aufgrund der hohen Aktivität an den Graphitstufen wird die Abscheidung bevorzugt dort erfolgen können. Deutlich sichtbar wird dies allerdings erst nach mehreren Zyklen.

Das Bild von der Umordnung und Clusterbildung durch einen Auflösungs-Abscheidungs-Mechanismus wird bei den elektrochemischen Untersuchungen in gereinigten ionischen Flüssigkeiten bestätigt. In Abbildung 5.11 sind die Ergebnisse der rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen an zwei C_{60} -Schichten nach der Reduktion in $EMMIMTf_2N$ dargestellt. Oben rechts (Abb. 5.11) ist ein Bereich der Schicht mit unvollständiger Clusterbedeckung nach dem ersten Ladungstransfer dargestellt, im linken oberen Bild (Abb. 5.11) zum Vergleich dieselbe Schicht vor der elektrochemischen Nanostrukturierung. Dabei erscheint der nicht von Clustern bedeckte Bereich (der linke Bereich in Abb. 5.11 rechts oben) wie geätzt, die obersten C_{60} -Schichten wurden offensichtlich abgetragen. Einzelne Fullerranterrassen wie im oberen linken Bild (Abb. 5.11) sind nicht mehr erkennbar, die vorher sichtbaren Korngrenzen sind durch tieferliegende Bereiche in der Oberfläche gekennzeichnet. Hier scheint es also zur Auf- oder Ablösung von Teilen der Fullerschicht gekommen zu sein. Dafür kam es zu einer Anhäufung von Material in der rechten Bildhälfte (Abb. 5.11 oben rechts) Hier hat die typische Clusterbildung stattgefunden. Allerdings weist die Schicht jetzt eine deutlich größere Dicke von bis zu 600 nm auf. Das kann durch die Anhäufung von Clustern in elektrochemisch aktiven Bereichen und Verarmung an anderen Stellen während des

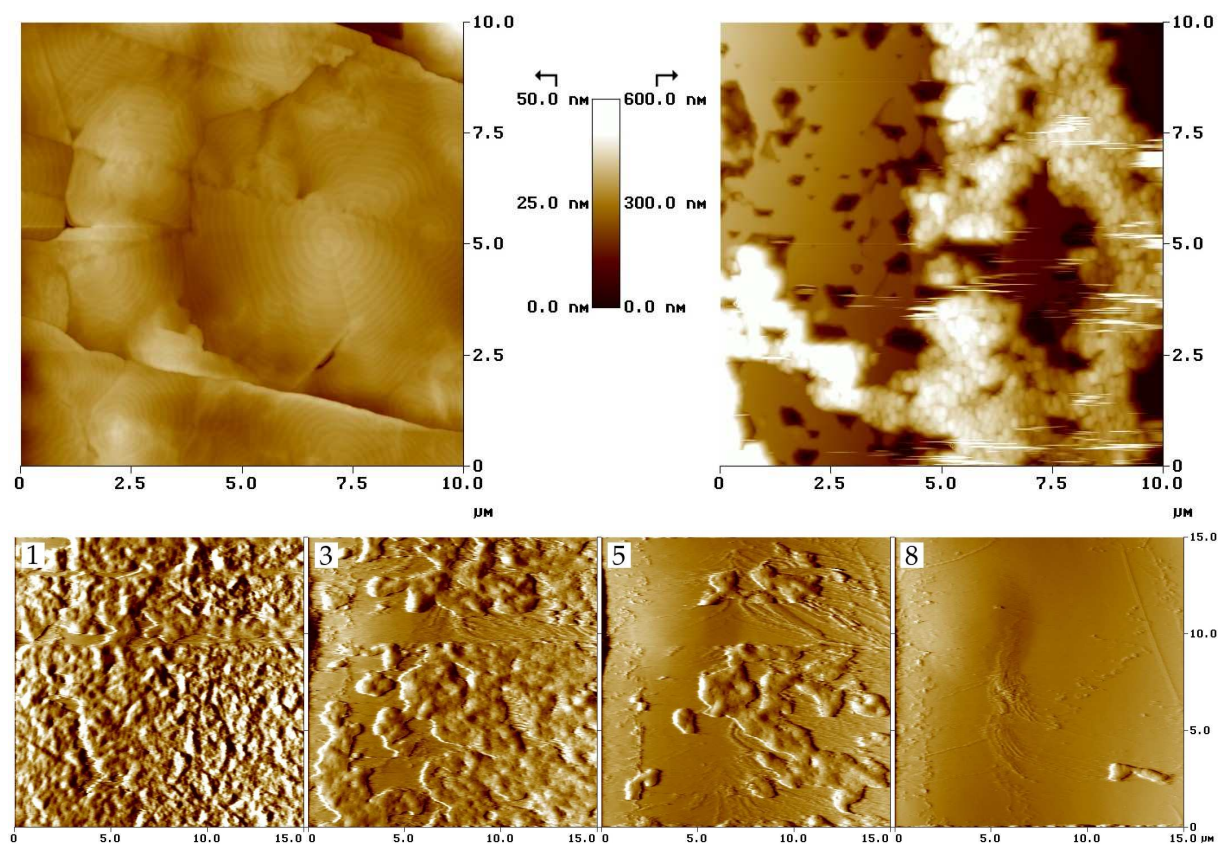


Abbildung 5.11: AFM-Aufnahmen von 250 nm dicken C_{60} -Schichten auf HOPG nach der elektrochemischen Nanostrukturierung in EMMIMTf₂N. Oben: Vergleich vor (links) und nach (rechts) dem ersten Ladungstransfer. Unten: Ablösung der adsorbierten Fulleren-schicht innerhalb weniger Kontakt-AFM-Scans (mit Angabe der Nummer des Scans).

elektrochemischen Prozesses bedingt sein. Aber auch eine geringere Dichte der Fulleren-schicht und damit verbunden eine Volumenzunahme aufgrund geringerer Kompaktheit der Fulleren-schicht durch die Clusterbildung im Gegensatz zur aufgedampften Schicht ist eine mögliche Erklärung. Aufgrund der sehr begrenzten Ausdehnung des untersuchbaren Bereiches in der Rastersondenmikroskopie (maximal 100 µm) im Vergleich zur reduzierten Oberfläche (ca. 5 mm Durchmesser) kann diesbezüglich keine eindeutige Aussage getroffen werden. Eine Farbänderung des reduzierten Bereiches ist mit bloßem Auge erkennbar. Solche Farbunterschiede sind auch bei unterschiedlichen Schichtdicken nach der Bedampfung erkennbar, sodass eine Strukturierung über die gesamte reduzierte Fläche stattgefunden haben muss. Eine Strukturänderung durch Eindiffusion von Kationen zum Ladungsausgleich ist ebenfalls denkbar. Hierauf wird in Abschnitt 5.6 eingegangen.

Im unteren Teil von Abbildung 5.11 ist die fortlaufende Abtastung einer Fulleren-schicht mittels Kontakt-AFM nach dem zweiten Ladungstransfer in EMMIMTf₂N dargestellt, oben links ist jeweils die Nummer des Scans angegeben. Während des ersten Scans (Bild 1, Abb. 5.11) bedeckt die Fulleren-schicht noch vollständig die Substratober-

fläche, während des dritten sind schon deutliche Lücken erkennbar und beim achten Scan ist nur noch eine kleine verbliebene C_{60} -Insel sichtbar. Es ist zwar bekannt, dass Fullerenmoleküle leicht mit einer Sonde (AFM oder STM) verschoben werden können [224], allerdings ist die Wechselwirkung von Fullerenmolekülen mit HOPG-Substraten nach der Bedampfung ausreichend stark, sodass die Oberfläche auch mit Kontakt-Rasterkraftmikroskopen mehrfach ohne abrasive Wirkung abgetastet werden kann. Die in Abbildung 5.11 gezeigte Schicht haftet deutlich weniger. Dies kann durch die Auflösung der kompakten Bedampfungsschicht während der Reduktion und der Abscheidung einer weniger kompakten und damit weniger stark haftenden Schicht während der Reoxidation zustande kommen.

5.4 Der Einfluss von Alkalimetallionen in der Lösung auf die Nanostrukturierung von C_{60} -Schichten

Die Stabilisierung geladener Zustände in der Fullerschicht ist durch Interkalation von Kationen und Besetzung freier Zwischengitterplätze denkbar. Die Kationen der ionischen Flüssigkeiten sind im Vergleich zu Metallionen sehr groß und somit scheint die Interkalation erschwert. Daher wurden neben den reinen ionischen Flüssigkeiten auch Lösungen mit Alkalimetallsalzen eingesetzt. Es wurden zwei Alkalimetalle verwendet: Kalium, da hier ein Vergleich mit den Untersuchungen in wässriger Lösung möglich ist und zahlreiche Ergebnisse zur chemischen Dotierung vorliegen [47] und Lithium, da Li^+ -Ionen offensichtlich in der Elektrochemie von Fullerschichten eine besondere Rolle spielen [84]. Durch eine veränderte Solvathülle ist auch ein Einfluss auf die Reaktivität gelöster C_{60} -Anionen möglich.

Aufgrund der hohen Viskosität der ionischen Flüssigkeit lösen sich die Alkalisalze nur sehr schlecht und langsam. Daher wurden zwei Wege zum Auflösen der Salze beschritten: Durch eine moderate Temperaturerhöhung (über mehrere Stunden im Vakuumtrockenschrank bei 70 - 100 °C) konnte der Lösevorgang beschleunigt werden. War die Temperaturerhöhung nicht ausreichend, wurde das Dotiersalz zunächst in herkömmlichen polaren Lösemitteln (meist Acetonitril) gelöst. Diese Lösung wurde dann mit der ionischen Flüssigkeit vermischt, das Lösungsmittel destillativ entfernt und Lösemittelreste unter Einleitung von Stickstoff ausgetrieben.

5.4.1 Das elektrochemische Verhalten von C_{60} -Schichten in ionischen Flüssigkeiten unter Zugabe von Kaliumsalzen

Für die Untersuchungen kam Kaliumtriflat (KCF_3SO_3) zum Einsatz, welches in BMIMCF₃SO₃ gelöst wurde. In dem so erhaltenen Elektrolyten wurde die zyklovol-tammetrische Reduktion von 250 nm dicken C_{60} -Schichten in unterschiedlichen Potentialbereichen untersucht und mit dem Verhalten der ionischen Flüssigkeit an einer

unbedampften HOPG-Elektrode verglichen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.12 dargestellt und in Tabelle 5.7 zusammengefasst.

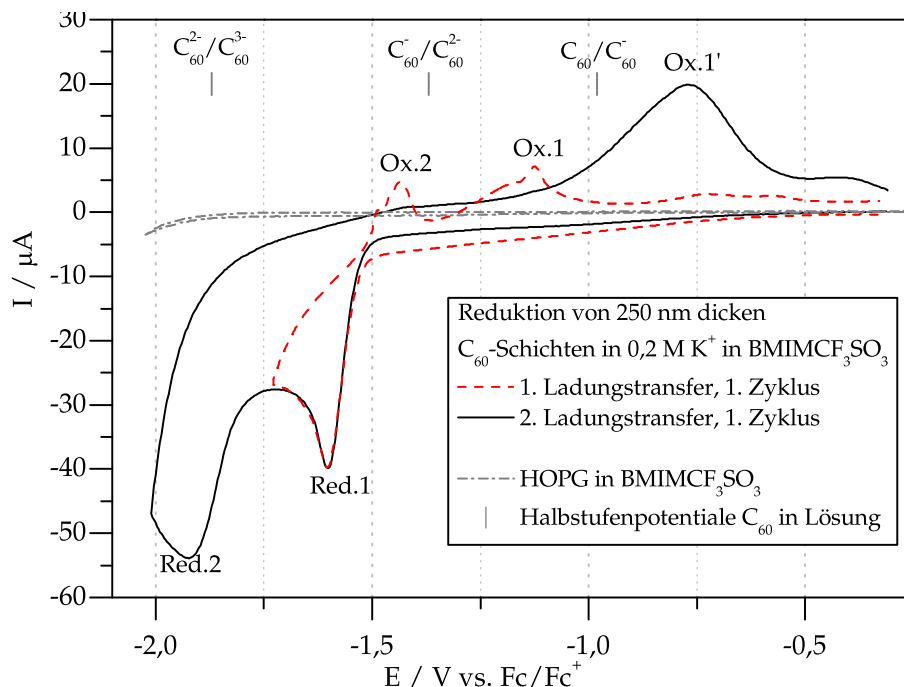


Abbildung 5.12: Zyklische Voltammogramme der Reduktion von 250 nm dicken C_{60} -Schichten in $0,2 \text{ M K}^+$ in $\text{BMIMCF}_3\text{SO}_3$ bei einem Potentialvorschub von 2 mV/s . Bei allen Zykelvoltammogrammen handelt es sich um den ersten Zyklus einer jeweils neuen Schicht.

Tabelle 5.7: Übersicht der Ergebnisse der elektrochemischen Reduktion von 250 nm dicken C_{60} -Schichten unter Kaliumzugabe.

Ladungs- transfer	E_p [V vs. Fc/Fc^+]	i_p [μA]	übertragene Ladung [e^- / C_{60}]	ΔE_p [mV]
Reduktion 1	-1,60	-40	1,5; 1,7 (LT1)	
Reduktion 2	-1,92	-54	3,6	
Oxidation 2	-1,43	5	0,2 (LT1)	(Ox.2/Red.1): 170
Oxidation 1	-1,12	7	0,3 (LT1)	
Oxidation 1'	-0,76	19,5	2	

LT1 – Beschränkung auf den 1. Ladungstransfer (gestrichelte Messkurve, Abb. 5.12)

Auch in Anwesenheit von K^+ -Ionen finden zwei Ladungstransfers während der Reduktion statt (schwarze Messkurve, Abb. 5.12). Diese liegen bei $-1,60 \text{ V}$ (Red.1) und $-1,92 \text{ V vs. Fc}/\text{Fc}^+$ (Red.2). Beim ersten Ladungstransfer werden weniger als zwei e^- pro C_{60} -Molekül übertragen, beim zweiten mehr als drei Elektronen. Im Rückscan

ist ein breiter anodischer Peak bei $-0,76$ V vs. Fc/Fc^+ (Ox.1') sichtbar, dabei werden zwei Elektronen pro Fullerenmolekül übertragen. Bei Beschränkung auf den ersten Ladungstransfer (gestrichelte Messkurve, Abb. 5.12) sind im Rückscan zwei Reoxidationspeaks bei $-1,43$ V (Ox.2) und $-1,1$ V vs. Fc/Fc^+ (Ox.1) sichtbar, die anodisch übertragene Ladung ist wiederum deutlich geringer als die kathodisch übertragene.

Das Peakpotential des ersten kathodischen Ladungstransfers ist durch den Kaliumeinfluss um 40 mV zu höheren Potentialen verschoben. Da der maximale Peakstrom unter dem Wert der Reduktion in reinem BMIM-Triflat liegt, kann diese Verschiebung auch durch eine etwas geringere Schichtdicke nach der Bedampfung begründet sein. Der zweite Ladungstransfer findet über einen weiten Potentialbereich statt. Die übertragene Ladungsmenge von mehr als 3 Elektronen pro C_{60} zeigt erneut Folgereaktionen wie in der reinen ionischen Flüssigkeit an. Dieses Bild wird nach Umkehr des Potentialvorschubs bestätigt, der anodische Peak (Ox.1') ist über einen weiten Potentialbereich detektierbar. Bereits während der Reduktion im zweiten Ladungstransfer finden unerwünschte Nebenreaktionen statt, die übertragene Ladung ist deutlich größer als in der ersten Reduktionsstufe.

Bei Beschränkung des Umkehrpotentials auf den ersten Ladungstransfer ist die Reaktion chemisch reversibel. Die zwei Reoxidationspeaks sind deutlich schmäler als der anodische Peak nach dem zweiten Ladungstransfer (Abb. 5.12, gestrichelte Messkurve). Der Peak bei $-0,76$ V fehlt hingegen, obwohl er in den reinen ionischen Flüssigkeiten auch bei Beschränkung auf den ersten Ladungstransfer sichtbar ist. In diesem Bereich wird die Abscheidung neutraler Reaktionsprodukte auf der Elektrode und damit die Clusterbildung vermutet.

Aufschluss über die Clusterbildung geben die AFM-Untersuchungen der reduzierten Schichten. In Abbildung 5.13 ist eine nanostrukturierte Schicht mit Beschränkung auf die erste Reduktionsstufe (5.13a) und nach dem zweiten Ladungstransfer (5.13b) dargestellt. Auf beiden Bildern ist auffällig, dass die Kristallitstruktur und die Korngrenzen, welche nach der Bedampfung vorhanden waren, weiterhin sichtbar sind. Dies steht im völligen Widerspruch zur Clusterbildung in den reinen RTILs. Die Monolagenterrassen sind jedoch nicht mehr sichtbar, es findet eine Umordnung statt. Die gebildeten Cluster sind in ihrer Verteilung deutlich inhomogener als ohne Kaliumeinfluss, die Oberfläche ist sehr rau. Die erhoffte Stabilisierung und damit einhergehend eine weitere Homogenisierung der Schichtstruktur ist nicht eingetreten. Die Oberfläche nach dem zweiten Ladungstransfer ähnelt auf den ersten Blick dem Bild nach dem zweiten Ladungstransfer in BMIMBF₄ (siehe Abb. 5.8b). Während dort deutliche Risse und Auflösungserscheinungen unabhängig von der Elektrodenstruktur sind (die Ausbreitungsrichtung scheint statistisch verteilt), sind nach der zweiten Reduktionsstufe mit K^+ -Ionen Vertiefungen zu erkennen, die der Graphitstufenstruktur des Substrats entsprechen. Es findet eine Verarmung an den Korngrenzen der ursprünglichen Fullerenkristallite zugunsten der Strukturierung an der Oberfläche der einzelnen Kristallite statt. Bei Beschränkung auf den ersten Ladungstransfer können sich dort Cluster mit bis zu 700 nm Durchmesser bilden.

Für eine Anwendung zur Dotierung geordneter Schichten in elektronischen Bauteilen

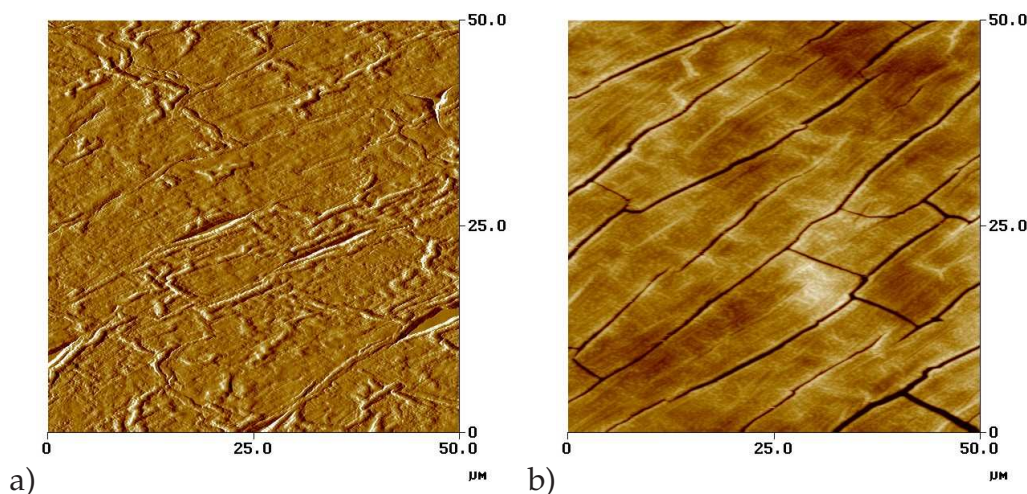


Abbildung 5.13: AFM-Aufnahmen von 250 nm dicken C_{60} -Schichten auf HOPG nach der elektrochemischen Nanostrukturierung in 0,2 M K^+ in $BMIMCF_3SO_3$. a) Nach dem ersten und b) nach dem zweiten Ladungstransfer.

ist die elektrochemische Nanostrukturierung unter Kaliumzugabe aufgrund der vorliegenden rasterkraftmikroskopischen Ergebnisse nicht geeignet, da die Topographie der Fullerschichten deutlich inhomogener wird. Ob eine Stabilisierung geladener Zustände in Anwesenheit von Kaliumionen möglich ist, wird in Abschnitt 5.6 geklärt.

5.4.2 Das elektrochemische Verhalten von C_{60} -Schichten in ionischen Flüssigkeiten unter Lithiumzugabe

Als zweites Alkalimetall wurde Lithium in Form von Lithiumtriflat ($LiCF_3SO_3$) für die Untersuchungen von Fullerschichten auf HOPG verwendet. Eine Lösung mit $BMIMBF_4$ als Grundelektrolyt wurde nach den bereits benannten Methoden hergestellt. In Abbildung 5.14 ist der Strom-Potentialverlauf der Reduktion von Fullerschichten in unterschiedlichen Potentialbereichen im Vergleich zum Signal des Elektrolyten dargestellt.

Der Elektrolyt zeigt im untersuchten Potentialbereich keine nennenswerte elektrochemische Reaktion, wie an der gepunkteten Messkurve (Abb. 5.14) zu erkennen ist. Wird eine Fullerschicht über den gesamten zugänglichen kathodischen Potentialbereich reduziert (schwarze Kurve, Abb. 5.14), treten zwei Reduktionspeaks bei -1,65 V (Red.1) und -1,94 V vs. Fc/Fc^+ (Red.2) auf. Während des ersten Ladungstrfers wird ein Elektron pro Fullerenmolekül übertragen, im zweiten 4 Elektronen. Im Rückscan sind zwei Peaks im Bereich der Oxidation von C_{60}^{2-} zu C_{60}^- bzw. von C_{60}^- zu neutralem C_{60} erkennbar, die sich über einen weiten Potentialbereich erstrecken. Wird das Umkehrpotential erhöht, sodass nur noch der erste Ladungstransfer bei -1,65 V (Red.1) stattfindet, überschneiden sich die Kurven von Hin und Rückscan. Es sind zwei anodische Ladungstrfers bei $E_{pa}(Ox.2) = -1,54$ V und $E_{pa}(Ox.1) = -1,15$ V vs. Fc/Fc^+ sichtbar.

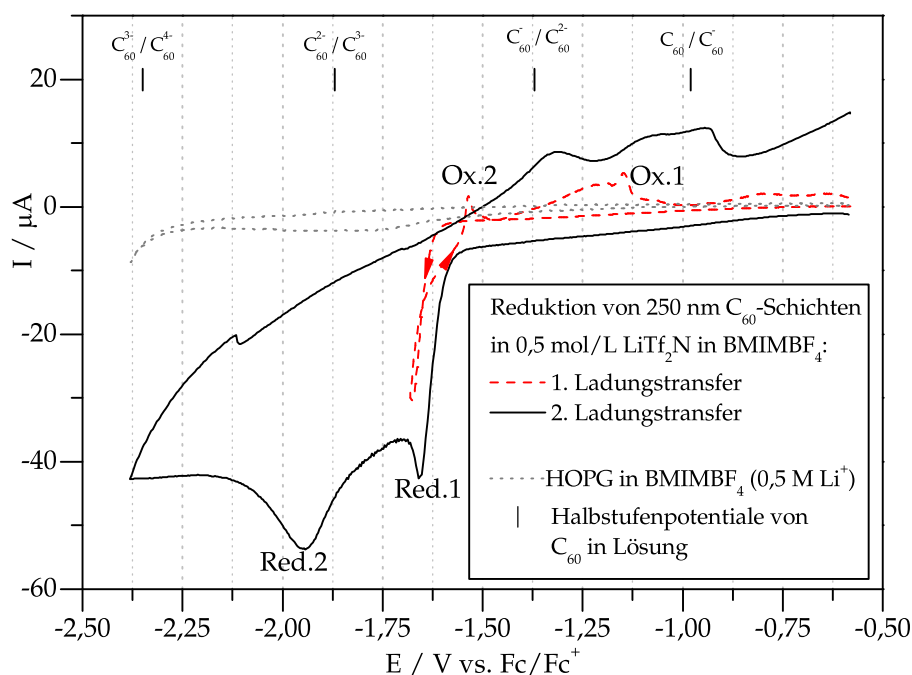


Abbildung 5.14: Zyklische Voltammetrie von 250 nm dicken C_{60} -Schichten in 0,5 mol/L Li^+ in $BMIMBF_4$ bei einem Potentialvorschub von 2 mV/s. Bei allen gezeigten Zyklovoltammogrammen handelt es sich um den ersten Zyklus einer neuen C_{60} -Schicht.

Durch die Zugabe des Lithiumsalzes ist das elektrochemische Verhalten von Fulleren-schichten in $BMIMBF_4$ deutlich verändert. Die erste Reduktionsstufe findet bei Lithiumzugabe (schwarze Messkurve, Abb. 5.14) beim gleichen Potential wie in der reinen ionischen Flüssigkeit (siehe Abb. 5.2 und Tab. 5.1) statt. Der zweite Ladungstransfer ist deutlich weniger vom ersten abgrenzbar und setzt bei weniger kathodischem Potential ein. Das Peakpotential verschiebt sich um 40 mV. Auffällig ist auch, dass die Peaks im Gegensatz zur Nanostrukturierung in reinem $BMIMBF_4$ nicht aufgespalten sind. Auch nach dem Umkehren der Potentialvorschubrichtung laufen noch weitere Reaktionen ab. Es ist ein deutlicher Stromfluss erkennbar. Erst im Bereich der Reoxidation

Tabelle 5.8: Übersicht der Ergebnisse der elektrochemischen Reduktion von 250 nm dicken C_{60} -Schichten unter Lithiumzugabe.

Ladungs-transfer	E_p [V vs. Fc/Fc^+]	i_p [μA]	übertr. Ladung [e^- / C_{60}]	ΔE_p [mV]
Reduktion 1	-1,65	-42; LT1: -29,5	1	
Reduktion 2	-1,94	-54	4	
Oxidation 2	-1,54	LT1: 1,9	< 0,1 (LT1)	(Ox.2/Red.1): 170
Oxidation 1	-1,15	LT1: 5,7	0,32 (LT1)	

LT1 – Beschränkung auf den 1. Ladungstransfer (gestrichelte Messkurve, Abb. 5.14)

von C_{60}^{2-} zu C_{60}^{-} wechselt der Stromfluss ins Anodische. Klare Peaks sind trotz nicht unerheblichen Stromflusses nicht feststellbar. Somit ist eine stabilisierende Wirkung der Lithiumionen auf die gebildeten Fulleridanionen nicht detektierbar. Das elektrochemische Verhalten deutet auf ablaufende Folgereaktionen hin.

Das Überschneiden der Messkurven von Hin- und Rückscan bei Beschränkung auf den ersten Ladungstransfer (gestrichelte Messkurve, Abb. 5.14) nach der Umkehr der Vorschubrichtung ist wie in reinen ionischen Flüssigkeiten ein Hinweis auf die kinetische Hemmung der Reduktion geordneter C_{60} -Schichten. Im Vergleich zur Reoxidation in reinem BMIMBF₄ ist vor allem der Peak Ox.1 deutlich breiter und der Peakstrom ist um den Faktor 30 geringer. Die übertragene Ladung ist mit 0,3 Elektronen pro Fullerenmolekül jedoch gleich. Auffällig bei der elektrochemischen Nanostrukturierung in BMIMBF₄ mit und ohne Lithiumzugabe ist der Potentialbereich zwischen -0,6 V und -0,8 V: In beiden Fällen ist die Stromantwort hier nur sehr schwach und zeigt keinen eindeutigen Peak. In allen anderen verwendeten ionischen Flüssigkeiten tritt hier der letzte Reoxidationspeak auf und ist im Vergleich mit den Halbstufenpotentialen des C_{60} in Lösung der Oxidation des Monoanions zuzuschreiben.

Aufgrund der weniger eindeutigen Reoxidation im Vergleich zum reinen BMIMBF₄ ist für die Clusterbildung ein ähnliches Bild wie unter Kaliumzugabe zu erwarten. Wie in Abbildung 5.15 zu sehen, ist das genaue Gegenteil der Fall. Es findet eine Clusterbil-

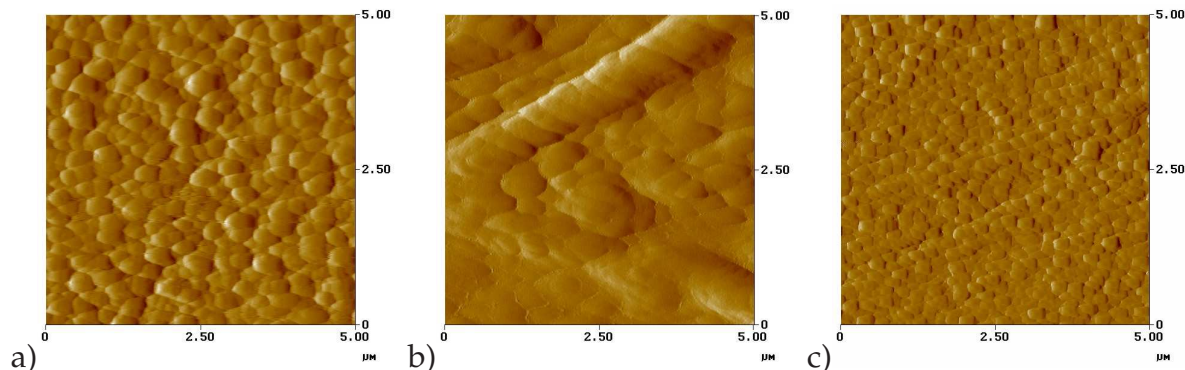


Abbildung 5.15: Vergleich der elektrochemischen Nanostrukturierung von 250 nm dicken C_{60} -Schichten auf HOPG (1. Ladungstransfer) in: a) BMIMBF₄, b) 0,2 mol/L K^+ in BMIMCF₃SO₃ und c) 0,5 mol/L Li^+ in BMIMBF₄.

dung ähnlich der Strukturierung in den reinen ionischen Flüssigkeiten statt, die Korn Grenzen der Fullerenkristallite sind nicht mehr erkennbar. Während die Schicht bei Kaliumzugabe (Abb. 5.15a) deutlich inhomogener im Vergleich zur reinen ionischen Flüssigkeit (Abb. 5.15b) wird, erzeugt die Lithiumzugabe eine deutliche Homogenisierung (Abb. 5.15c). Die gebildeten Cluster sind mit einem Durchmesser von rund 300 nm ähnlich groß wie bei Reduktion in BMIMBF₄, die Streubreite ist dabei jedoch deutlich geringer. Noch deutlicher wird die hervorragende Strukturierung bei Betrachtung der AFM-Ergebnisse als dreidimensionales Modell, wie in Abbildung 5.16 dargestellt. Das Ergebnis der Nanostrukturierung in reiner ionischer Flüssigkeit (Abb. 5.16b) ist neben

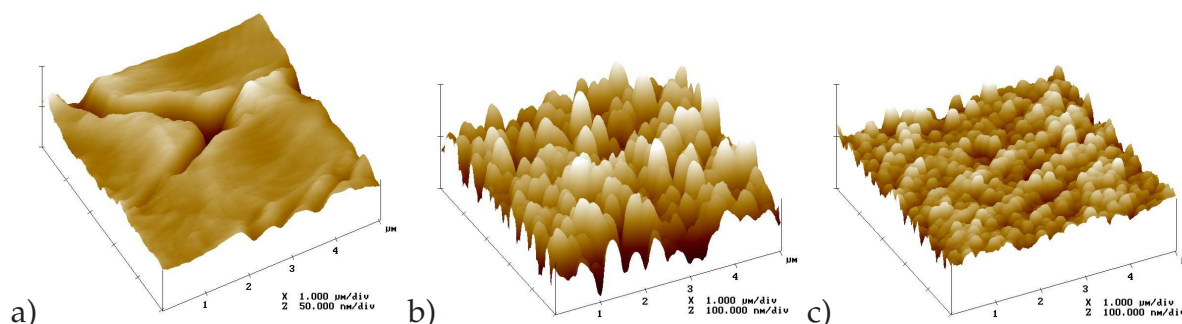


Abbildung 5.16: Vergleich der Clusterbildung bei der elektrochemischen Nanostrukturierung von C_{60} -Schichten: a) Nach der Bedampfung (Korngrenzenbereich), b) nach der Nanostrukturierung in $BMIMBF_4$ und c) nach der elektrochemischen Nanostrukturierung in 0,2 mol/L Li^+ in $BMIMBF_4$.

der Clusterbildung die Nivellierung der Korngrenzenbereiche, die nach der Bedampfung vorhanden sind (Abb. 5.16a). Die dabei entstandenen Cluster sind jedoch bis zu 150 nm hoch, die Schicht wird also insgesamt sehr rau, da die während der Bedampfung aufgetragene Schichtdicke 250 nm beträgt. Dieser Effekt wird durch die Lithiumzugabe umgangen: Die gebildeten Cluster weisen nur noch Höhen im Bereich von (10 - 20) nm auf (Abb. 5.16c). Eine solche Beeinflussung der elektrochemischen Reduktion durch unterschiedliche Ionen in der Lösung wird von Szücs als Fremdioneneffekt (foreign ion effect) beschrieben [99]. So wie beim elektrochemischen Verhalten des C_{60} in Lösung als auch von Fullerschichten in anderen organischen Elektrolyten nimmt Lithium eine Sonderrolle ein. Der Einsatz eines Elektrolyten mit Lithiumzugabe ist im Hinblick auf die Verwendung nanostrukturierter Schichten als aktive Schicht in elektronischen Bauelementen zu empfehlen.

5.5 Zusammenfassung des elektrochemischen Verhaltens und der Schichttopographie von C_{60} -Schichten in ionischen Flüssigkeiten

Abschließend wird das elektrochemische Verhalten von C_{60} -Schichten in ionischen Flüssigkeiten zusammengefasst. Die wichtigsten Ergebnisse sind in Tabelle 5.9 dargestellt.

Für das elektrochemische Verhalten der C_{60} -Schichten in ionischen Flüssigkeiten können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

- Die Reduktion der geordneten Fullerschicht ist in allen ionischen Flüssigkeiten kinetisch gehemmt und setzt erst im Bereich der Reduktion zum Dianion ein ($E < -1,3$ V).

Tabelle 5.9: Übersicht der Ergebnisse der elektrochemischen Reduktion von 250 nm dicken C_{60} -Schichten in ionischen Flüssigkeiten.

Elektrolyt	Peakpotential E_p [V vs. Fc/Fc^+]					übertr. Ladung [e^-/C_{60}]	
	Red.1	Red.2	Ox.3	Ox.2	Ox.1	Red.1	Ox.1
<i>Ionische Flüssigkeiten mit $BMIM^+$-Kation</i>							
BMIMBF ₄	-1,65	-1,98	-1,51	-1,18	n.d.	2,2	0,3*
BMIMCF ₃ SO ₃	-1,64	-1,95	-1,50	-1,05	-0,62	2,8	0,4
BMIMTf ₂ N	-1,82	n.d.	-1,51	-1,20	-0,62	3	0,4
<i>Ionische Flüssigkeiten mit Tf_2N^--Anion</i>							
EMMIMTf ₂ N	-1,59	-1,89	-1,66	-1,25	-0,89	0,8	0,35
BMPyTf ₂ N	-1,75	<-2,1	-1,55	-1,09	-0,77	1	0,3
TESTf ₂ N	-1,44	-1,70	-1,25	-1,01	-0,55	1	0,4
<i>Ionische Flüssigkeiten mit Alkaliionenzugabe</i>							
Li ⁺ in BMIMBF ₄	-1,64	-1,94	-1,54	-1,15	n.d.	1	0,3*
K ⁺ in BMIMCF ₃ SO ₃	-1,60	-1,92	-1,43	-1,12	-0,76	1,7	0,3

* - gilt für Oxidation 2, da Oxidation 1 nicht detektierbar.

Red. – Reduktion; Ox. – Oxidation; n.d. – nicht detektierbar

- In Abhängigkeit vom Potentialfenster des Elektrolyten sind zwei Reduktionspeaks sichtbar:
 - Der erste kathodische Ladungstransfer (Reduktion 1) findet in allen ionischen Flüssigkeiten im Potentialbereich $E_{pc}(1) = (-1,65 \pm 0,11)$ V vs. Fc/Fc^+ statt.
 - Der zweite kathodische Ladungstransfer (Reduktion 2) findet in allen ionischen Flüssigkeiten im Potentialbereich $E_{pc}(2) = (-1,93 \pm 0,11)$ V vs. Fc/Fc^+ statt.
- Die Reduktion der C_{60} -Schichten ist elektrochemisch irreversibel. Im Gegensatz zur Reduktion in wässriger Lösung finden aber anodische Ladungstransfers statt.
- In allen ionischen Flüssigkeiten außer BMIMBF₄ sind drei Rückreaktionen messbar:
 - Oxidation 3 bei $E_{pa}(3) = (-1,49 \pm 0,11)$ V vs. Fc/Fc^+ ,
 - Oxidation 2 bei $E_{pa}(2) = (-1,13 \pm 0,07)$ V vs. Fc/Fc^+ und
 - Oxidation 1 bei $E_{pa}(1) = (-0,70 \pm 0,12)$ V vs. Fc/Fc^+ .
- In den gereinigten ionischen Flüssigkeiten ist die übertragene Ladung bei Beschränkung auf Reduktion 1 deutlich geringer ($\approx 1 e^-/C_{60}$) als in den $BMIM^+$ -Lösungen ($> 2 e^-/C_{60}$) und deutet auf ein geringeres Maß an Folgereaktionen hin. Die Zugabe der Alkaliionen hat einen ähnlichen Effekt.

- Die im letzten Reoxidationsschritt (Ox.1) übertragene Ladung beträgt in allen ionischen Flüssigkeiten rund $\frac{1}{3} e^- / C_{60}$. Der Anteil der chemischen Reversibilität ist in allen Lösungen daher ähnlich hoch.

Die Veränderung der Schichttopographie ist in allen ionischen Flüssigkeiten ähnlich:

- Es findet eine Nanostrukturierung der Fullerschicht während des ersten Ladungstransfers statt, die Schichtstruktur wird völlig verändert.
- Es werden Cluster mit einem Durchmesser im Bereich von 200 nm bis 700 nm und einer Höhe von bis zu 150 nm gebildet. Das ist die zehnfache Größe der Clusterabmessungen bei Reduktion in wässriger Lösung.
- Während des zweiten reduktiven Ladungstransfers findet eine teilweise Auflösung der Schicht statt.
- Unter Lithiumeinfluss findet eine Homogenisierung der Schichtoberfläche statt und es werden Cluster mit einem Durchmesser von rund 300 nm bei einer Höhe von maximal 20 nm gebildet.

Schlussfolgernd ist die Nanostrukturierung von geordneten C₆₀-Schichten im Hinblick auf den Einsatz als aktives Halbleitermaterial in elektronischen Bauelementen in sauberen und getrockneten ionischen Flüssigkeiten bis in den Bereich des ersten Ladungstransfers durchzuführen. Für eine deutliche Homogenisierung der Schichtoberfläche und eine geordnetere Clusterbildung ist die Zugabe von Lithiumionen notwendig. Inwieweit sich durch die Reduktion eine Stabilisierung der Schicht durch Polymerbildung analog zur Reduktion in wässrigen Lösungen ergibt und ob durch die Zugabe von Dotiersalzen eine Stabilisierung geladener Zustände im Fullerenmolekül möglich ist, wird im nachfolgenden Abschnitt geklärt.

5.6 Spektroskopische Analyse der C₆₀-Schichten nach der Reduktion in ionischen Flüssigkeiten

5.6.1 Infrarotspektroskopische Analyse der C₆₀-Schichten nach der Reduktion in ionischen Flüssigkeiten mit BMIM⁺-Kation

Die Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen zeigen eine Nanostrukturierung in reiner ionischer Flüssigkeit ohne die Zugabe eines Leitsalzes. Da die Reduktion nicht elektrochemisch reversibel geschieht, stellt sich die Frage, ob eine Interkalation der Kationen der ionischen Flüssigkeiten stattfindet. Dies lässt sich sehr gut infrarotspektroskopisch nachweisen, da C₆₀ im Bereich der typischen IR-Absorptionen der Kationen der ionischen Flüssigkeiten oberhalb 2500 cm⁻¹ selbst keine Absorptionen

aufweist. Gleichzeitig können geladene Zustände in der Schicht durch die Verschiebung der C_{60} -Absorptionen in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe detektiert werden. Die Fullerenfilme auf Graphit wurden vor und nach der elektrochemischen Nanostrukturierung in ionischen Flüssigkeiten mittels Fourier-transformierter (FT) Infrarot-Reflexions-Absorptionsspektroskopie (IRRAS) untersucht.

Analyse der FTIR-Spektren im Bereich um 3000 cm^{-1} an C_{60} -Schichten nach der Reduktion in BMIMBF₄

In Abbildung 5.17 sind die FTIR-Spektren von Fullereneschichten nach der elektrochemischen Nanostrukturierung in BMIMBF₄ mit und ohne Lithiumzugabe im Vergleich zu einer frisch aufgedampften C_{60} -Schicht und den Absorptionen des Kations BMIM⁺ im Bereich von 2750 cm^{-1} bis 3250 cm^{-1} dargestellt. Eine Übersicht über die auftretenden Absorptionen gibt Tabelle 5.10.

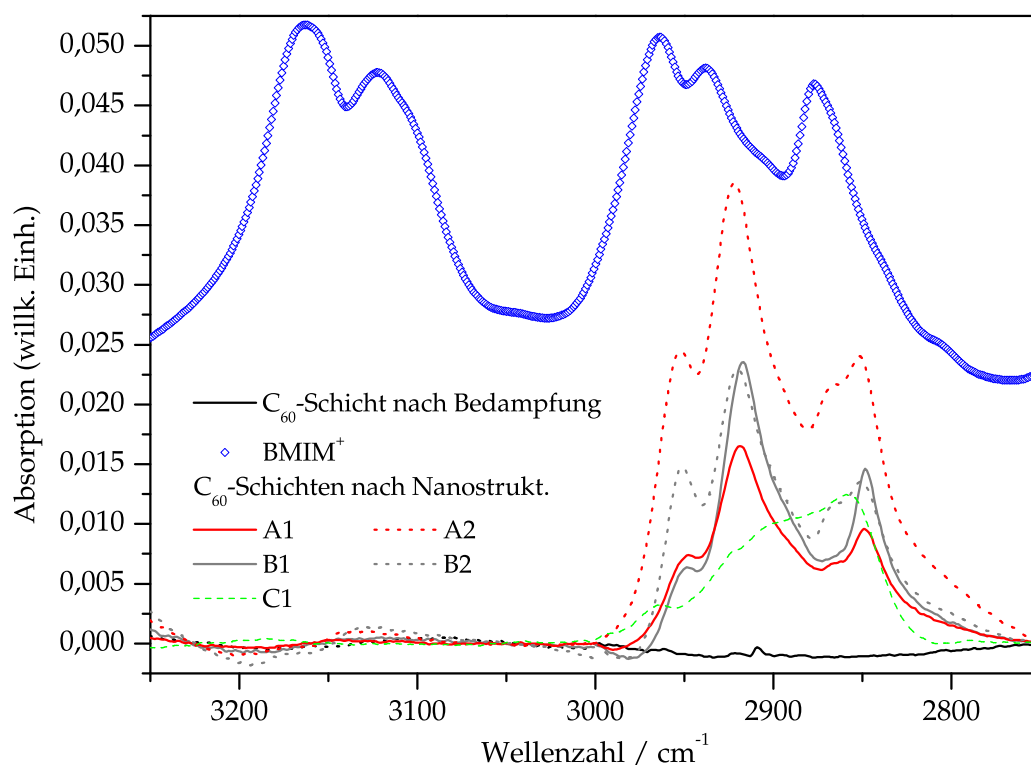


Abbildung 5.17: Ausschnitt aus den FTIR-Spektren von 250 nm dicken C_{60} -Schichten vor und nach der elektrochemischen Nanostrukturierung in BMIMBF₄. **A:** in BMIMBF₄, **B:** in 0,5 mol/L Li⁺ in BMIMBF₄ und **C:** in 4 mol/L KF + 0,1 mol/L KOH. Die Ziffern entsprechen der Anzahl der Ladungstransfers (siehe Abb. 5.2 und 5.14). Im Vergleich dazu ist die Absorption des Kations BMIM⁺ dargestellt.

Das Imidazolium-Kation (Rauten in Abb. 5.17) zeigt in diesem Bereich sechs Absorptionsbanden, die sich in zwei Gruppen unterteilen lassen: die C-H-Streckschwingungen am Imidazolium-Ring oberhalb 3000 cm^{-1} und die C-H-Streckschwingungen der Alkylgruppen im Bereich von 3000 cm^{-1} bis 2800 cm^{-1} . Bei ersteren ist aufgrund der un-

Tabelle 5.10: Ausgewählte FTIR-Schwingungswellenzahlen (cm⁻¹) der nanostrukturierten C₆₀-Schichten nach der Reduktion (2. Ladungstransfer) in BMIMBF₄ mit und ohne Li⁺-Zugabe bzw. nach der Reduktion in BMIMCF₃SO₃ mit und ohne K⁺-Zugabe im Bereich um 3000 cm⁻¹ im Vergleich zur Absorption des Kations BMIM⁺.

BMIM ⁺ (liq.)	250 nm dicke C ₆₀ -Schicht nach der Reduktion in:				Zuordnung nach [225–227]
	BMIMBF ₄	Li ⁺ in BMIMBF ₄	BMIMCF ₃ SO ₃	K ⁺ in BMIMCF ₃ SO ₃	
2850	2852	2850	2848	2849	$\nu_s(\text{CH}_2)$
2877	2867	2865	2866	2865	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
2938	2922	2920	2918	2919	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$
2965	2952	2952	2949	2948	$\nu_s(\text{CH}_3)$
3122	–	–	–	–	$\nu(\text{=C-H})$
3163	–	–	–	–	$\nu(\text{=C-H})$

s – symmetrisch; as – antisymmetrisch, ν – Streckschwingung, liq. – Flüssigkeitsfilm

terschiedlichen Substituenten im heterozyklischen Ring eine Aufspaltung in $\nu(\text{=C-H})_2 = 3122 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu(\text{=C-H})_1 = 3163 \text{ cm}^{-1}$ sichtbar. Bei der zweiten Gruppe können folgende Schwingungen zugeordnet werden [225]: $\nu_s(\text{CH}_3) = 2965 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{as}(\text{CH}_2) = 2938 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_{as}(\text{CH}_3) = 2877 \text{ cm}^{-1}$. Die symmetrische CH₂-Streckschwingung um 2850 cm^{-1} ist nur als Schulter erkennbar. Im Vergleich dazu ist am Signal einer C₆₀-Schicht nach der Bedampfung (schwarze Kurve, Abb. 5.17) zu sehen, dass in diesem Bereich keine nennenswerten Absorptionen des Buckminsterfullerens vorhanden sind. Die Fullerschichten nach der Reduktion in reinem BMIMBF₄ zeigen nach dem ersten Ladungstransfer (A1, Abb. 5.17) C-H-Schwingungen im Bereich unterhalb 3000 cm^{-1} bei 2852, 2867, 2922 und 2952 cm^{-1} . Die Intensität dieser Absorptionen nimmt nach dem zweiten Ladungstransfer (A2, Abb. 5.17) deutlich zu, die Lage der Banden bleibt jedoch unverändert.

Eine Interkalation der BMIM⁺-Kationen kann sowohl nach dem ersten als auch dem zweiten Ladungstransfer ausgeschlossen werden, da die Streckschwingungen des Imidazolium-Rings des Kations oberhalb 3000 cm^{-1} völlig fehlen. Im Bereich unterhalb 3000 cm^{-1} sind zwar Absorptionen von Alkyl-Gruppen sichtbar, diese unterscheiden sich jedoch in Lage und Intensität von denen des BMIM⁺-Kations. Bei diesen Absorptionen handelt es sich um Signale unerwünschter Nebenprodukte der Reduktion. Ursache kann die erneute Protonierung wie bei der Reduktion in wässriger Lösung sein. Dies kann durch geringe Verunreinigungen an Wasser im hygroskopischen BMIMBF₄ als auch durch den sauren Wasserstoff an Position 2 des Imidazoliumrings (s. Abb. 5.1) zustande kommen. Allerdings ergibt sich hier ein anderes Absorptionsspektrum, wie sich im Vergleich mit einer Schicht nach der Reduktion in KOH-Lösung (C1, Abb. 5.17) zeigt. Bei Reduktion in wässriger Lösung ist durch die hohe Anzahl verschiedener Produkte (Protonierung mit unterschiedlich vielen Wasserstoffatomen, keine einheitliche C₆₀-Polymerkettenlänge) eine breite Absorption ohne ausgeprägte

Maxima durch C-H-Schwingungen im Bereich von 2800 cm^{-1} bis 3000 cm^{-1} sichtbar. Die höchste Intensität bei der Reduktion in wässriger Lösung wird bei 2589 cm^{-1} erreicht (C1, Abb. 5.17).

Die Banden bei 2953 cm^{-1} ($\nu_s(\text{CH}_3)$) und 2867 cm^{-1} ($\nu_{as}(\text{CH}_3)$) sind der Methylgruppe zuzuordnen, die nicht durch Reaktionen des C_{60} mit Protonen oder Wasser entstehen können, ohne den Käfig zu zerstören. Die Änderung der Bandenlage bei den Fulleren-schichten gegenüber der ionischen Flüssigkeit zeigt, dass die Butyl- und Methylgruppen an einem anderen Grundgerüst als dem Imidazolium gebunden sind. Aus diesen beiden Punkten lässt sich schließen, dass eine Alkylierung eines Teils der Fullerenmoleküle stattgefunden hat.

Analyse der FTIR-Spektren im Bereich um 3000 cm^{-1} an C_{60} -Schichten nach der Reduktion in BMIMBF_4 unter Lithiumzugabe

Setzt man Lithiumtrifluoromethylsulfonylimid der ionischen Flüssigkeit zu, ergibt sich wie in Kapitel 5.4 beschrieben, eine Änderung der Nanostrukturierung während der Reduktion. Die Absorptionsspektren von C_{60} -Schichten nach der elektrochemischen Reduktion in BMIMBF_4 unter Li^+ -Zugabe sind ebenfalls in Abbildung 5.17 dargestellt und die Absorptionen in Tabelle 5.10 zusammengefasst. Das FTIR-Spektrum nach dem ersten Ladungstransfer (B1, Abb. 5.17) zeigt vier Absorptionen bei 2850 , 2865 , 2920 und 2952 cm^{-1} . Nach dem zweiten Ladungstransfer (B2, Abb. 5.17) nehmen die Absorptionen bei 2850 und 2952 cm^{-1} zu, die anderen beiden bleiben nahezu unverändert.

Die Absorptionen nach dem ersten Ladungstransfer in BMIMBF_4 unter Li^+ -Zugabe sind mit dem nach der elektrochemischen Nanostrukturierung in reinem BMIMBF_4 nahezu identisch. Damit lässt sich die Interkalation des BMIM^+ -Kations ausschließen. Die Stabilisierung geladener Zustände durch die Lithiumionen ist nicht nachvollziehbar, da die gleichen unerwünschten Nebenreaktionen stattfinden.

Nach dem zweiten Ladungstransfer werden unterschiedliche Ergebnisse erhalten. Während ohne Lithiumzugabe eine Zunahme aller Absorptionen in diesem Bereich sichtbar ist, nehmen bei Li^+ -Zugabe (B2, Abb. 5.17) nur die Absorptionen der Methylgruppe zu. Neben den Beobachtungen der Schichtoberfläche mittels AFM (Abschnitt 5.3) ist dies der nächste Hinweis, dass die Zugabe von Lithiumionen einen Einfluss auf die Nanostrukturierung der Fullerenfilme in ionischen Flüssigkeiten hat. Da die Kationen des BMIMBF_4 nicht in die Schicht eindiffundieren, bedeutet dies, dass die C_{60} -Moleküle im geladenen Zustand in der Grenzschicht in Lösung gehen, wo sie mit den Lithiumionen wechselwirken und mit den Imidazoliumionen reagieren können.

Analyse der FTIR-Spektren im Bereich um 3000 cm^{-1} an reduzierten C_{60} -Schichten nach Kontakt mit D_2O

Bei der kritischen Betrachtung der durchgeführten Versuche und der erzielten Ergebnisse zeigt sich eindeutig die Reaktivität der reduzierten C_{60} -Moleküle bzw. -Schichten. Ionische Flüssigkeiten werden als nahezu inert beschrieben, auch wenn diese Aussage mittlerweile relativiert wurde [221, 228]. Daher stellt sich die Frage, ob wirklich die

ionische Flüssigkeit mit dem C_{60} reagiert. Die Schichten müssen nach der elektrochemischen Reduktion mit Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran (THF) gereinigt werden, welche mit den durch die Reduktion geladenen Schichten ebenso reagieren könnten. Daher wurden die Versuche wie oben beschrieben durchgeführt, im Unterschied dazu jedoch mit schwerem Wasser (D_2O) gewaschen. Aufgrund der unterschiedlichen Masse von Protonen und Deuteriumionen würde sich bei einer Reaktion mit der Waschlösung das Infrarotspektrum ändern, da C-D-Valenzschwingungen im Bereich um 2500 bis 2000 cm^{-1} im Gegensatz zu den C-H-Valenzschwingungen um 3000 cm^{-1} absorbieren [227]. In Abbildung 5.18a) ist der Vergleich der Absorptionsspektren reduzierter Fulleren-schichten nach dem ersten Ladungstransfer und anschließendem Waschen in H_2O bzw. D_2O dargestellt. Dabei ist deutlich zu erkennen, dass sich die Lage der

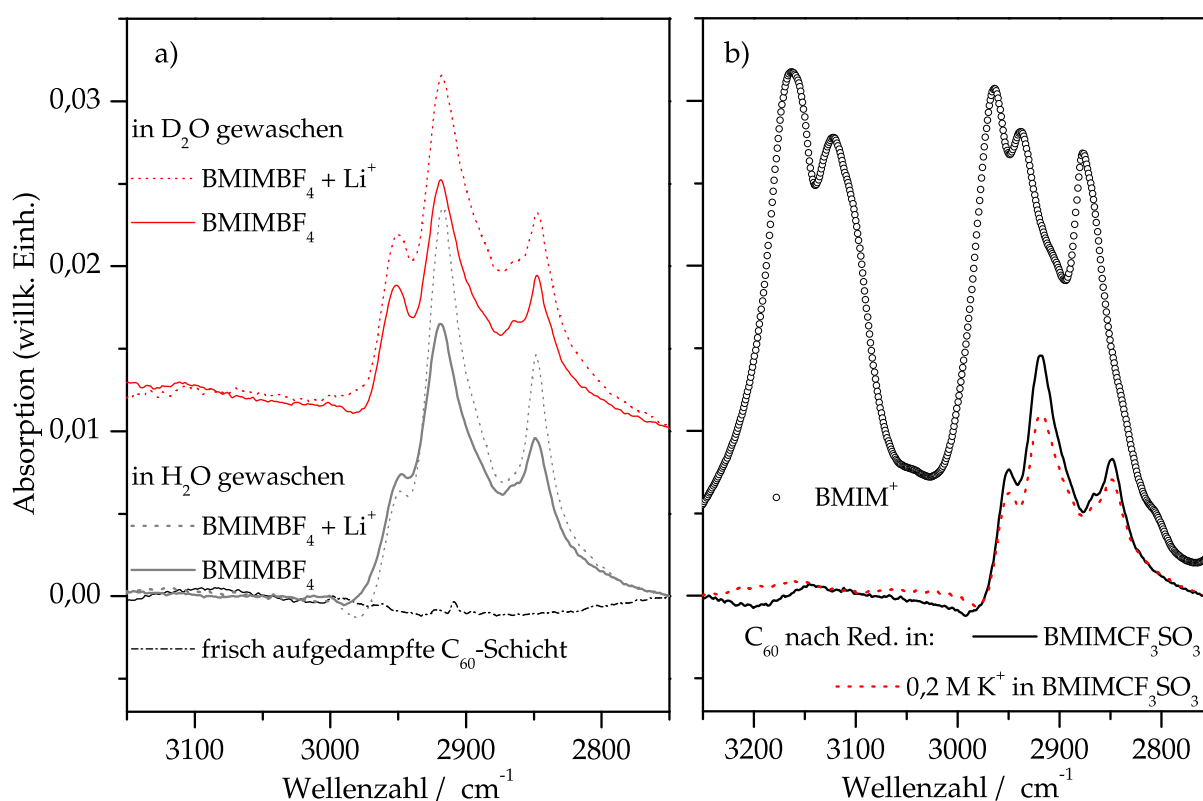


Abbildung 5.18: Ausschnitt aus den FTIR-Spektren von 250 nm dicken C_{60} -Schichten. a) Nach der elektrochemischen Nanostrukturierung (1. Ladungstransfer) in $BMIMBF_4$ (Linien) und in $BMIMBF_4$ unter Li^+ -Zugabe (gepunktet) und anschließender Reinigung. Oben: In D_2O gewaschen, unten: In H_2O gewaschen. Im Vergleich dazu ist die Absorption einer frisch aufgedampften C_{60} -Schicht dargestellt. b) Nach der elektrochemischen Nanostrukturierung (2. Ladungstransfer) in $BMIMCF_3SO_3$ und in $0,2\text{ M }K^+$ in $BMIMCF_3SO_3$. Im Vergleich dazu ist die Absorption des Kations $BMIM^+$ dargestellt.

Absorptionen der Reaktionsprodukte nicht ändert, auch eine Intensitätsabnahme ist nicht feststellbar. Dies zeigt, dass die Fullerenmoleküle während der elektrochemischen Reduktion tatsächlich mit der ionischen Flüssigkeit reagieren. Neben dem Einfluss der Lithiumionen auf die Art der Umsetzung im zweiten Ladungstransfer be-

stätigt dies den postulierten Auflösungs-Abscheidungsmechanismus, der genauer als Auflösungs-Reaktions-Abscheidungsmechanismus betrachtet werden kann.

Analyse der FTIR-Spektren im Bereich um 3000 cm^{-1} an C_{60} -Schichten nach der Reduktion in $\text{BMIMCF}_3\text{SO}_3$

Da das C_{60} mit dem Kation der ionischen Flüssigkeit reagiert, sollte die Änderung des Anions der ionischen Flüssigkeit keinen oder nur einen geringen Einfluss auf die Reduktion und die resultierenden Reaktionsprodukte haben. Dies wird bei der Untersuchung von C_{60} -Schichten, die in $\text{BMIMCF}_3\text{SO}_3$ unter den gleichen Bedingungen wie in BMIMBF_4 elektrochemisch strukturiert wurden, deutlich. In Abbildung 5.18b) sind die Absorptionsspektren von C_{60} -Schichten nach der Reduktion in $\text{BMIMCF}_3\text{SO}_3$ mit und ohne Kaliumzugabe im Vergleich zur Absorption des BMIM^+ -Kations im Bereich um 3000 cm^{-1} dargestellt. Eine Übersicht der Absorptionsbanden befindet sich in Tabelle 5.10. Nach der Reduktion in der reinen ionischen Flüssigkeit (Abb. 5.18b), schwarze durchgezogene Linie) sind vier Absorptionen bei 2848 , 2866 , 2918 und 2949 cm^{-1} sichtbar. Unter Kaliumzugabe (Abb. 5.18b), gepunktete Linie) sind diese nur unwesentlich im Bereich der Messungenauigkeit verschoben.

Im Bereich der C-H-Valenzschwingungen zeigen sich im Infrarotspektrum nach der Reduktion in $\text{BMIMCF}_3\text{SO}_3$ nahezu die gleichen Absorptionen wie nach der Reduktion in BMIMBF_4 . Die Absorptionsmaxima der CH_2 -Valenzschwingungen sind für $\text{BMIMCF}_3\text{SO}_3$ mit 2918 cm^{-1} und 2948 cm^{-1} gegenüber 2922 cm^{-1} und 2952 cm^{-1} im Fall des BMIMBF_4 leicht verschoben. Die Intensitätsverhältnisse der Absorptionsmaxima von CH_2 - bzw. CH_3 -Gruppen sind jedoch gleich. Eine Interkalation des BMIM^+ -Kations kann wiederum ausgeschlossen werden.

Bei Zugabe von Kaliumtriflat ändern sich, im Gegensatz zur Li^+ -Zugabe, die Absorptionen nur unwesentlich. Während im Falle des Lithiums eine Zunahme der Intensität der Methylgruppenabsorptionen feststellbar ist, bleibt bei Kaliumzugabe das Verhältnis von CH_2 - und CH_3 -Absorptionen gleich. Wie sich bereits bei den AFM-Untersuchungen gezeigt hat (s. Kap. 5.3, hat Kalium einen deutlich geringeren Einfluss auf die ablaufenden Reaktionen und die Strukturierung der Fullerschicht.

Analyse der FTIR-Spektren im Bereich um 1500 cm^{-1} an C_{60} -Schichten nach der Reduktion in BMIMBF_4 und $\text{BMIMCF}_3\text{SO}_3$

Neben dem Bereich der C-H-Valenzschwingungen ist der Teil des Spektrums um die starke $F_{1u}(4)$ -Mode des C_{60} von Interesse. Die FTIR-Absorptionsspektren von Fullerschichten vor und nach der elektrochemischen Reduktion in BMIMBF_4 , $\text{BMIMCF}_3\text{SO}_3$ sowie unter Alkaliionenzugabe sind in Abbildung 5.19 dargestellt. Die wichtigsten Absorptionen sind in Tabelle 5.11 zusammengefasst.

Die schwarze durchgezogene Linie (Abb. 5.19) ist das Signal einer C_{60} -Schicht nach dem Bedampfen. Deutlich ist das Signal der E_{1u} -Mode des Graphits bei 1589 cm^{-1} zu erkennen. Diese Bande kann zur Normierung der Spektren verwendet werden und zeigt gleichzeitig an, dass das IR-Signal die komplette Fullerschicht durchdringt. Neben der $F_{1u}(4)$ -Mode des C_{60} bei 1428 cm^{-1} ist die bereits erwähnte Bande höherer Ordnung bei 1539 cm^{-1} zu erkennen.

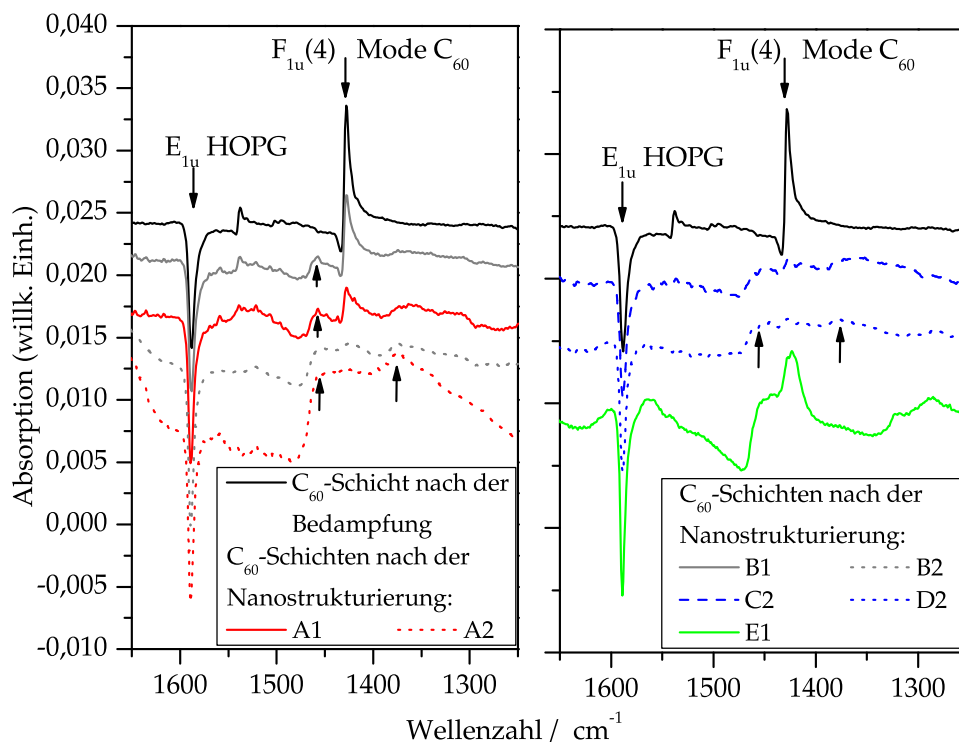


Abbildung 5.19: Ausschnitt aus den FTIR-Spektren (Bereich um die $F_{1u}(4)$ -Mode des C_{60}) von 250 nm dicken C_{60} -Schichten vor und nach der elektrochemischen Nanostrukturierung. A: in BMIMBF₄, B: in 0,5 mol/L Li⁺ in BMIMBF₄, C: in BMIMCF₃SO₃, D: in 0,2 Abb. 5.19 K⁺ in BMIMCF₃SO₃ und E: in 4 mol/L KF + 0,1 mol/L KOH. Die Ziffern entsprechen der Anzahl der Ladungstransfers (siehe Kap. 5).

Nach der elektrochemischen Nanostrukturierung sind signifikante Änderungen des Absorptionsspektrums sichtbar. Nach dem ersten Ladungstransfer in BMIMBF₄ (A1, Abb. 5.19) verliert die $F_{1u}(4)$ -Mode bei 1428 cm⁻¹ die Hälfte ihrer Intensität, nach dem zweiten Ladungstransfer (A2, Abb. 5.19) ist sie nahezu komplett verschwunden. Auch die Absorption bei 1539 cm⁻¹ ist nicht mehr zu erkennen. Ähnlich verhält es sich bei Lithiumzugabe (B1 + B2, Abb. 5.19). Nach dem ersten Ladungstransfer ist das C_{60} -Signal etwas stärker reduziert als im Fall von reinem BMIMBF₄, nach dem zweiten Ladungstransfer ist es nicht mehr sichtbar. Gleichzeitig treten nach dem ersten Ladungstransfer neue Absorptionsbanden bei 1375 cm⁻¹ und 1456 cm⁻¹ auf. Diese verschieben sich nach dem zweiten Ladungstransfer leicht zu höheren Wellenzahlen. Eine sehr schwache Absorption tritt bei 1448 cm⁻¹ auf.

Die Abnahme der $F_{1u}(4)$ -Mode und der Bande höherer Ordnung bei 1539 cm⁻¹ deutet auf eine Umsetzung der kompletten Fullerschicht hin, was mit den bisher gezeigten Ergebnissen übereinstimmt. Bei den Absorptionen um 1456 cm⁻¹ handelt es sich um Deformationsschwingungen der Alkylgruppen, die während der Reaktion mit dem Kation der ionischen Flüssigkeit an den Fullerenkäfig gebunden werden. Wird die Bande bei 1375 cm⁻¹ der $F_{1u}(4)$ -Mode des C_{60} zugeschrieben, bedeutet dies einen geladenen Zustand von etwa 3 e⁻ pro C_{60} [47]. Gleichzeitig kann nicht ausgeschlos-

Tabelle 5.11: Ausgewählte FTIR-Schwingungswellenzahlen (cm^{-1}) der nanostrukturierten C_{60} -Schichten nach der Reduktion in BMIMBF_4 nach dem 1. und 2. Ladungstransfer, in $\text{BMIMCF}_3\text{SO}_3$ nach dem 2. Ladungstransfer und nach der Reduktion in wässriger KOH-Lösung im Bereich um 1500 cm^{-1} im Vergleich zur Absorption einer frisch aufgedampften C_{60} -Schicht.

C_{60} auf HOPG	250 nm dicke C_{60} -Schicht nach der Reduktion in:				Zuordnung nach [47, 66, 225, 226]
	BMIMBF_4 nach 1. LT	BMIMBF_4 nach 2. LT	$\text{BMIMCF}_3\text{SO}_3$ nach 2.LT	4 M KF/ 0,1 M KOH	
–	1375 (w)	1375	1377	–	$\delta_s(\text{CH}_3), F_{1u}(4) C_{60}^{x-}$
–	–	1422	1423	1423	$F_{1u}(4) C_{60}$
1428	1428	1426	1427	1426	$F_{1u}(4) C_{60}$
–	–	1448	1452	1444	$F_{1u}(4) o\text{-}C_{60}, (C_{60})_2$
–	1457	1456	1460	1456	$\delta_s(\text{CH}_2), \delta_{as}(\text{CH}_3),$ $A_g(2) C_{60}$
1539	1539 (w)	–	–	–	$C_{60} \text{ h.O.}$
–	1559	1559	–	–	$H_u(7) C_{60}$
1589	1589	1589	1589	1589	$E_{1u} \text{ Graphit}$

δ – Deformationsschwingung; s – symmetrisch; as – antisymmetrisch; $2 \leq x \leq 3$;
o- C_{60} – orthorhombisches C_{60} -Polymer; h.O. - höhere Ordnung

sen werden, dass es sich um Deformationsschwingungen (δ) der Methylgruppe handelt. Da sich die Mode bereits nach dem ersten Ladungstransfer an dieser Position befindet, müssten also mehr als zwei Elektronen pro Fullerenmolekül ohne Nebenreaktionen übertragen werden, um diese Lage der Bande zu erreichen. Dies ist nach den elektrochemischen Ergebnissen (Abschnitt 5.1) sehr unwahrscheinlich. Mit dem Übergang zum zweiten Ladungstransfer verändert sich die Bande nicht in ihrer Lage und nimmt in ihrer Intensität zu. Dies steht im Einklang mit der Zunahme der C-H_x-Valenzschwingungen (Abb. 5.17) und schließt geladene C_{60} -Moleküle als Ursache nahezu aus.

Für die Klärung des Ladungszustandes während der Reduktion wurden *in situ* Raman-spektroelektrochemische Messungen durchgeführt, näheres hierzu in Abschnitt 5.8. Auf weitere Nebenreaktionen weist die Bande bei 1448 cm^{-1} hin. Sie tritt ebenfalls bei Reduktion in wässriger Lösung (E1, Abb. 5.19) auf und zeigt Verknüpfungen der Fullerenkäfige untereinander, wie beispielsweise bei Dimeren $[(C_{60})_2]$ [66], an.

Wird wiederum $\text{BMIMCF}_3\text{SO}_3$ als Elektrolyt verwendet (C2, Abb. 5.19), ergibt sich wie schon im Bereich der C-H-Valenzschwingungen keine Änderung gegenüber BMIMBF_4 . Auch die Zugabe von Kaliumionen (D2, Abb. 5.19) bringt keine Änderungen gegenüber der reinen ionischen Flüssigkeit.

Die $F_{1u}(4)$ -Linie nach dem ersten Ladungstransfer in BMIMBF_4 (A1 und B1 $[\text{Li}^+]$, Abb. 5.19) hat die gleiche Form wie die einer frisch aufgedampften Schicht. Im Gegensatz dazu ist diese Linie nach der Reduktion in wässriger Lösung (E1, Abb. 5.19) deutlich

verbreitert. Die Ursache dafür liegt in dem deutlichen Anteil an C_{60} -Polymerketten in der Schicht bei Reduktion in wässriger Lösung [229]. Bei den Schichten nach der Reduktion in ionischen Flüssigkeiten handelt es sich dagegen offensichtlich um weniger stark verknüpfte C_{60} -Moleküle.

5.6.2 Ramanspektroskopische Analyse der C_{60} -Schichten nach der Reduktion in ionischen Flüssigkeiten mit $BMIM^+$ -Kation

Die reduzierten Fullerschichten wurden neben der FTIR-Analyse mittels Raman-spektroskopie untersucht. Ein Ausschnitt der Ramanspektren im Bereich der $A_g(2)$ -Mode des C_{60} vor und nach der elektrochemischen Nanostrukturierung in $BMIMBF_4$ im Vergleich zum Spektrum einer in wässriger Lösung reduzierten Schicht und den Spektren chemisch dotierter C_{60} -Schichten ist in Abbildung 5.20 dargestellt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.12 zusammengefasst. Nach dem ersten Ladungstransfer in $BMIMBF_4$ (2. Kurve von oben, Abb. 5.20) ist die Peakposition der $A_g(2)$ -Mode des C_{60}

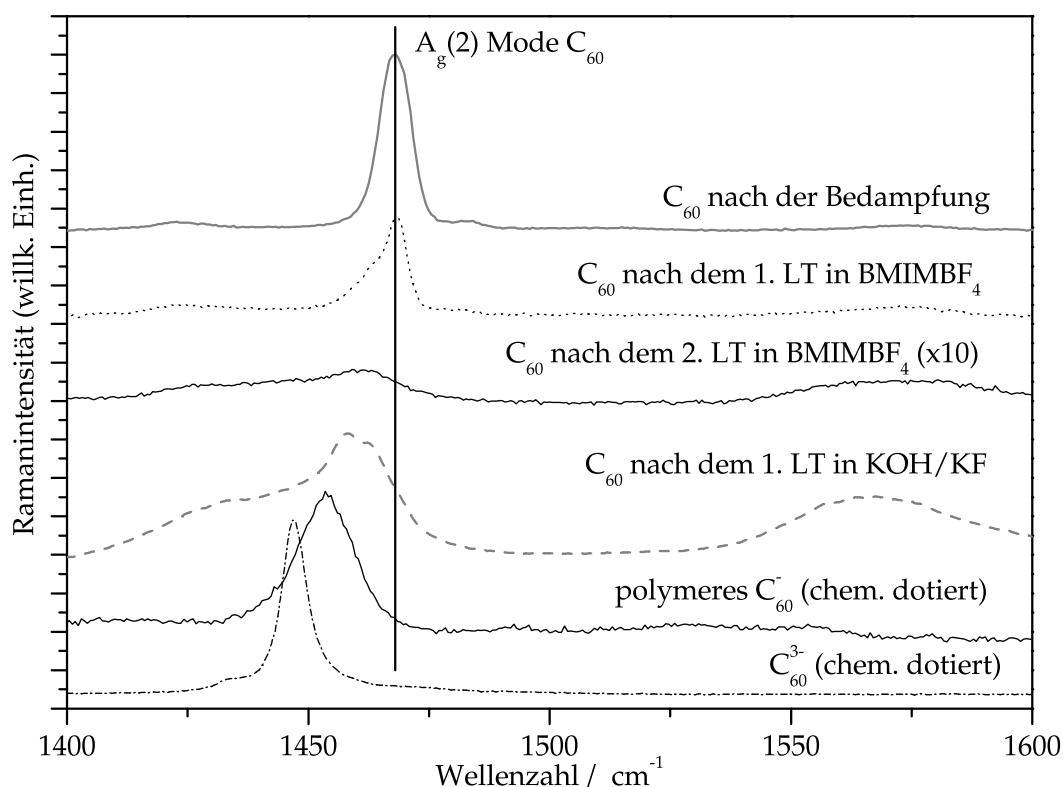


Abbildung 5.20: Ausschnitt aus den Ramanspektren (Bereich um die $A_g(2)$ -Mode des C_{60}) von 250 nm dicken C_{60} -Schichten vor (oben) und nach der elektrochemischen Nanostrukturierung in $BMIMBF_4$. Zum Vergleich sind die Spektren einer Fullerschicht nach der elektrochemischen Reduktion in wässriger Lösung als auch nach chemischer Reduktion durch Rb-Bedampfung im Vakuum dargestellt. Die Spektren sind basislinienkorrigiert und zur besseren Übersichtlichkeit verschoben.

Tabelle 5.12: Ausgewählte Ramanmoden (cm^{-1}) der nanostrukturierten C_{60} -Schichten nach der Reduktion in BMIMBF_4 mit und ohne Li^+ -Zugabe und nach der Reduktion in wässriger KOH-Lösung im Vergleich zur Absorption einer frisch aufgedampften C_{60} -Schicht.

C_{60} auf HOPG	250 nm dicke C_{60} -Schicht nach der Reduktion in: BMIMBF_4 nach 2. LT	$\text{Li}^+/\text{BMIMBF}_4$ nach 1. LT	4 M KF/ 0,1 M KOH	Zuordnung nach [47,66]
–		253	258	$H_g(1) C_{60}$
271		270	270	$H_g(1) C_{60}$
430		430	428	$H_g(2) C_{60}$
495		495	489	$A_g(1) C_{60}$
–		527	529	$F_{1u}(1) C_{60}$
1425	1426	1423	1433	$H_g(7), F_{1u}(4) C_{60}$
–	1459	1459	1458	$A_g(2) o\text{-}C_{60}$
1468	1462	1468	1463	$A_g(2) C_{60}$
–	1565	1558	1558	$H_g(8) o\text{-}C_{60}$
1574	1580	1571	1573	$H_g(8) C_{60}$

gegenüber der Ausgangsschicht (oberste Messkurve, Abb. 5.20) unverändert, die Intensität der Mode nimmt jedoch auf die Hälfte ab und eine Schulter bei kleineren Wellenzahlen ist sichtbar. Nach dem zweiten Ladungstransfer sind sowohl $H_g(7)$ - als auch $A_g(2)$ -Mode nahezu nicht mehr sichtbar, erst bei starker Vergrößerung sind Signale beobachtbar. Die letztgenannte Mode (1459 cm^{-1}) ist dabei stark verbreitert. Auch im Bereich der $H_g(8)$ -Mode (1574 cm^{-1}) ist ein breites Signal erkennbar.

Die unveränderte Lage der $A_g(2)$ -Mode im Ramanspektrum (Abb. 5.20, obere Kurven) deutet ebenso wie die Ergebnisse der Infrarotspektroskopie (Abb. 5.19) darauf hin, dass keine geladenen Zustände in der Fullerschicht stabilisiert werden, da sonst eine Verschiebung ähnlich der chemischen Dotierung (untere beiden Kurven in Abb. 5.20) vonstatten gehen muss. Stattdessen ist noch C_{60} im Ausgangszustand vorhanden. Dieses Ergebnis unterscheidet sich deutlich von der Reduktion in wässriger Lösung (3. Kurve von unten, Abb. 5.20), bei der das C_{60} nahezu vollständig polymerisiert und zu hydrierten Spezies reagiert ist. Durch die Vielzahl der dabei entstehenden Produkte ergibt sich eine Peakverbreiterung, wie sie auch für die chemische Dotierung und Polymerisierung feststellbar ist (Abb. 5.20 zweite Kurve von unten). Die Form des Peaks nach dem ersten Ladungstransfer in der ionischen Flüssigkeit ist unsymmetrisch und dabei zu kleineren Wellenzahlen verbreitert. Das ist typisch für derivatisierte Fullere und zeigt, dass die Fullerenmoleküle mit dem BMIM^+ -Kation reagieren. Nach dem zweiten Ladungstransfer in BMIMBF_4 (Abb. 5.20, dritte Messkurve von oben) ist die Fullerschicht vollständig umgesetzt. Dabei scheinen sehr viele Reaktionen am Fullerenkäfig stattzufinden beziehungsweise Reaktionsprodukte in Lösung zu gehen, da die Signale sehr schwach sind. Die Auflösung der Schicht war bereits im Raster-

kraftmikroskop erkennbar (siehe Abb. 5.11). Durch die Verbreiterung kann wie bei Reduktion in wässriger Lösung auf mehrere Nebenreaktionen geschlossen werden, sowohl derivatisiertes C_{60} (1459 cm^{-1}) als auch untereinander verknüpfte C_{60} -Moleküle (1462 cm^{-1}) sind entstanden. Im Bereich der $H_g(8)$ -Linie (1575 cm^{-1}) ist ein sehr breites Signal erkennbar. Unter den gegebenen Bedingungen ist die $H_g(8)$ -Mode bereits bei der frisch aufgedampften Schicht nicht oder nur sehr gering in Resonanz. Durch die postulierte Derivatisierung des C_{60} kann diese Mode erniedrigt sein, die Breite deutet wiederum auf mehrere Reaktionsprodukte hin.

Ramanspektroskopie an C_{60} -Schichten nach der Reduktion in $BMIMBF_4$ unter Lithiumzugabe

Neben der zyklischen Voltammetrie wurden potentiostatische Reduktionen von Fulleren-schichten beim elektrochemischen Potential des ersten Ladungstransfers ($-1,68\text{ V vs. Fc/Fc}^+$) durchgeführt. In Abbildung 5.21 sind die Ramanspektren einer Fulleren-schicht vor und nach der potentiostatischen Reduktion in $BMIMBF_4$ unter Lithiumzugabe dargestellt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.12 (1. und 3. Spalte) im Vergleich zur Reduktion in wässriger Lösung (4. Spalte) zusammengefasst. Bei Betrachtung des Bereiches zwischen 1400 und 1600 cm^{-1} (Abb. 5.21b) ist erkennbar, dass die $A_g(2)$ -Mode rund 60% ihrer Intensität eingebüßt hat, die Position jedoch unverändert ist. Im Gegensatz zur zyklischen Reduktion ist die Schulter bei 1459 cm^{-1} deutlich ausgeprägter und erstreckt sich bis zum Bereich der $H_g(7)$ -Mode bei 1425 cm^{-1} . Des Weiteren tritt ein Signal bei 1571 cm^{-1} mit einer Schulter bei 1558 cm^{-1} auf.

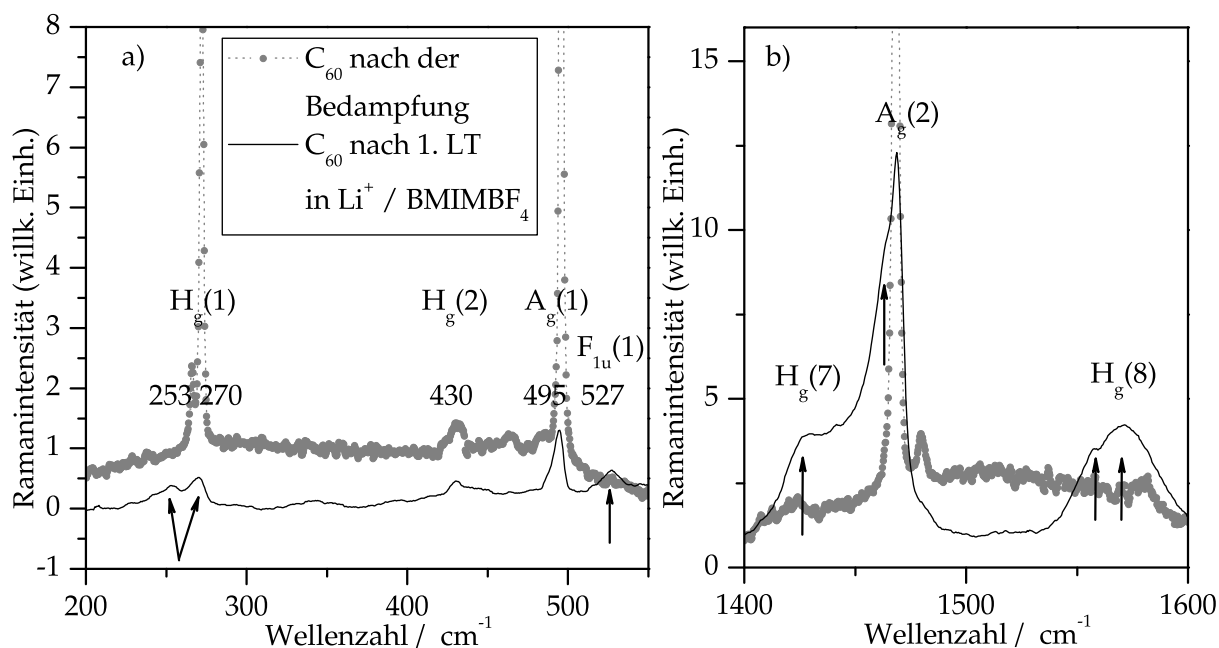


Abbildung 5.21: Ramanspektren von 250 nm dicken C_{60} -Schichten vor (grau) und nach (schwarz) der potentiostatischen Reduktion in $BMIMBF_4$ unter Lithiumzugabe: a) nieder-energetischer Bereich, b) Bereich um die $A_g(2)$ -Mode des C_{60} .

Die Abnahme der Intensität der ursprünglichen $A_g(2)$ -Linie deckt sich mit den Ergebnissen der potentiodynamischen Reduktionen. Die Signale zwischen 1423 cm^{-1} und 1459 cm^{-1} zeigen eine deutliche Derivatisierung der C_{60} -Moleküle, wie der Vergleich mit den Linien nach der Reduktion in wässriger KOH-Lösung zeigt. Da die $A_g(2)$ -Linie um 6 cm^{-1} pro übertragenem Elektron zu kleineren Wellenzahlen verschoben wird, könnte es sich auch um geladene Zustände handeln. Die Breite der Linien beziehungsweise die Überlagerung vieler Linien deutet jedoch auf die Entstehung der bereits beschriebenen alkylierten und untereinander verknüpften (allgemein: derivatisierten) Fullerene hin. Dies wird durch das erneute Auftreten der breiten $H_g(8)$ -Linie bei 1571 cm^{-1} bekräftigt und durch die Schulter bei 1559 cm^{-1} unterstützt.

Im niederenergetischen Bereich des Ramanspektrums (Abb. 5.21a) sind nach der Bedampfung (graue Kurve) folgende C_{60} -Linien erkennbar: die $H_g(1)$ -Linie bei 272 cm^{-1} , die $H_g(2)$ -Linie bei 430 cm^{-1} und die $A_g(1)$ -Linie bei 495 cm^{-1} . Nach der Reduktion verlieren die $A_g(1)$ - und die $H_g(1)$ -Linie bei 272 cm^{-1} 90% ihrer Intensität. Bei ersterer ist eine Aufspaltung in zwei Banden bei 253 cm^{-1} und 270 cm^{-1} sichtbar. Des Weiteren tritt eine neue Linie bei 527 cm^{-1} auf.

Der Rückgang der Linien in diesem Spektralbereich deckt sich mit der Abnahme der deutlich intensiveren $A_g(2)$ -Linie. Dabei nimmt die $A_g(1)$ deutlich stärker auf 7 % als die $A_g(2)$ -Linie auf 25 % ab. Die Aufspaltung der $H_g(1)$ -Linie ist ein klarer Hinweis auf eine Derivatisierung des Fullerenkäfigs [47, 230]. Die $A_g(1)$ -Linie ist sehr empfindlich auf die Erniedrigung der Symmetrie, bei fortschreitender Derivatisierung ist sie nicht mehr sichtbar. Daher ist von einer geringen Anzahl von Gruppen am Fullerenkäfig auszugehen [230]. Das Signal bei 527 cm^{-1} stimmt mit der Lage der infrarotaktiven $F_{1u}(1)$ -Linie überein und deutet wieder auf eine Erniedrigung der Symmetrie hin.

Die infrarot- und ramanspektroskopischen Untersuchungen an Fullerschichten nach der elektrochemischen Nanostrukturierung können klar zeigen, dass die Fullerenmoleküle mit der ionischen Flüssigkeit im Laufe der elektrochemischen Reduktion reagieren. Insbesondere die Aufspaltung der $H_g(1)$ -Mode zeigt, dass die im Infrarotspektrum sichtbaren Alkylgruppen an den Fullerenkäfig gebunden sind. Es unterstreicht die These, dass bei der elektrochemischen Nanostrukturierung sowohl in reinem BMIMBF₄ als auch unter Alkaliionenzugabe keine Interkalation des organischen Kations stattfindet. Die im Hinblick auf die Verwendung in organischen Bauelementen erhoffte Stabilisierung geladener Zustände findet nicht statt. Ob diese während der Reduktion detektierbar sind und zur Klärung des relativ hohen Anteils an neutralem C_{60} wurden *in situ* Raman-spektroelektrochemische Untersuchungen durchgeführt. Diese werden in Abschnitt 5.8 dargestellt.

5.7 Spektroskopische Analyse der C₆₀-Schichten nach Reduktion in ionischen Flüssigkeiten mit Tf₂N⁻ – Anion

Nach den elektrochemischen Untersuchungen in den gereinigten ionischen Flüssigkeiten waren zwei Aspekte von besonderem Interesse: Zum einen die chemische Reversibilität der Reduktion in BMPyTf₂N bei Beschränkung auf den ersten Ladungstransfer, zum anderen die Reaktivität des Elektrolyten und die Abscheidungen im Falle des Triethylsulfonium-Tf₂N. Die C₆₀-Schichten dieser Untersuchungen wurden nach den elektrochemischen Versuchen spektroskopisch analysiert.

5.7.1 Spektroskopische Analyse der C₆₀-Schichten nach Reduktion in BMPyTf₂N

Während der elektrochemischen Reduktion in BMPyTf₂N konnten im Gegensatz zur Reduktion in wässriger Lösung mehrere Redox-Zyklen hintereinander durchfahren werden. Die elektrochemischen und rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen legen dabei einen Auflösungs-Abscheidungsmechanismus des C₆₀ nahe. Die Infrarotspektren von Fullerschichten nach dem ersten und zweiten Ladungstransfer in BMPyTf₂N im Vergleich zu den Absorptionen der ionischen Flüssigkeit im Bereich um 3000 cm⁻¹ sind in Abbildung 5.22 dargestellt. Eine Übersicht über die Absorptionen gibt Tabelle 5.13.

Im Bereich oberhalb 3000 cm⁻¹ fehlen im IR-Spektrum des BMPyTf₂N aufgrund der

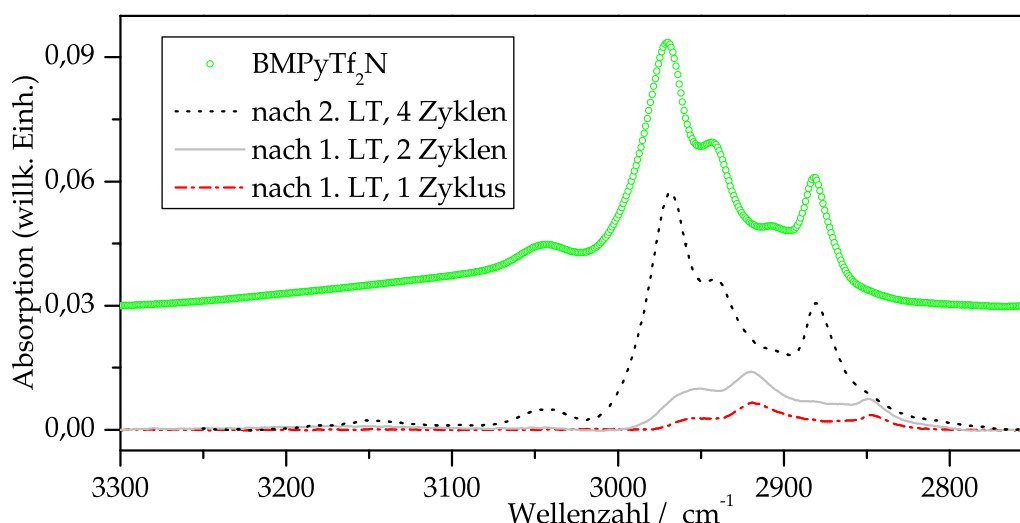


Abbildung 5.22: Infrarotspektren-Ausschnitt von 250 nm dicken C₆₀-Schichten vor und nach der elektrochemischen Nanostrukturierung in BMPyTf₂N. Im Vergleich ist die Absorption der ionischen Flüssigkeit (BMPyTf₂N) dargestellt.

Tabelle 5.13: Ausgewählte FTIR-Schwingungswellenzahlen (cm^{-1}) der nanostrukturierten C_{60} -Schichten nach der Reduktion in BMPyTf_2N nach dem 1. Ladungstransfer und nach dem 2. Ladungstransfer (4 Zyklen) im Vergleich zur Absorption des Kations BMPy^+ und des Anions Tf_2N^- .

BMPy^+	Tf_2N^- fest (flüssig)	C_{60} auf HOPG	250 nm C_{60} -Schicht nach der Reduktion in BMPyTf_2N		Zuordnung nach [47,66,225,226]
			1. LT	2. LT (4 Zyklen)	
2882	–	–	2848	2880	$\nu_s(\text{CH}_2)$
2907	–	–	2920	–	$\nu_s(\text{CH}_3)$
2944	–	–	–	2942	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$
2970	–	–	2950	2968	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
3044	–	–	–	3040	$\nu(\text{CH}_2)$ Py-Ring
1480	–	–	–	1477(w)	$\delta_s(\text{CH}_2)$
1468	–	–	1462	1465	$\delta_{as}(\text{CH}_3)$, $A_g(2)$ C_{60}
1433	–	–	–	1432	$\delta(\text{CH}_x)$
–	–	1428	1427	–	$F_{1u}(4)$ C_{60}
1350	–	–	1350	1345	$\delta(\text{CH}_x)$
–	1332	–	1329	1329	$\nu_{as}(\text{SO}_2)$
1227	1224	–	–	1226	$\nu(\text{C-N})$
–	1203(1190)	–	1190	1180	$\nu(\text{S=O})$
–	–	1181	1182	–	$F_{1u}(3)$ C_{60}
–	1142(1139)	–	1135	1133	$\nu_s(\text{SO}_2)$

Py – Pyrrolidinium, ν - Streckschwingung, δ – Deformationsschwingung.

Struktur des Kations (nur einfache C-C-Bindungen) und des Fehlens von C-H-Gruppen im Anion der ionischen Flüssigkeit nennenswerte Absorptionen. Im Gegensatz zu den BMIM^+ -Elektrolyten ist lediglich ein schwaches Signal bei 3044 cm^{-1} ist sichtbar (Abb. 5.22, gepunktete Kurve). Dabei handelt es sich um die Valenzschwingungen der CH_2 -Gruppen des Pyrrolidinrings [231] (Auch die Absorptionen von Methylgruppen am Stickstoff sind denkbar, diese liegen jedoch eher bei 3020 cm^{-1} [226].). Unterhalb 3000 cm^{-1} treten vier Absorptionspeaks bei 2970, 2882, 2907 und 2944 cm^{-1} auf. Die ersten beiden können den Methylgruppen, die letzten beiden den Methylengruppen des Kations der ionischen Flüssigkeit zugeordnet werden.

Nach dem ersten Ladungstransfer (Punkt-Strich-Kurve, Abb. 5.22) in BMPyTf_2N sind in der Fullerschicht drei Absorptionen bei 2950 cm^{-1} , 2920 cm^{-1} und 2848 cm^{-1} detektierbar. Diese Absorption sind stark gegenüber den Valenzschwingungen der reinen ionischen Flüssigkeit verschoben. Dies spricht für eine Reaktion der Fullerenmoleküle mit dem Kation der ionischen Flüssigkeit analog zu den Reaktionen bei Reduktion in BMIMBF_4 . Die Absorptionsmaxima der Alkylgruppen stimmen in beiden Fällen nahezu überein: 2850 , 2920 und 2952 cm^{-1} beim BMIMBF_4 , 2848 , 2920 und 2950 cm^{-1} beim BMPyTf_2N . Daraus ergibt sich, dass die gefundenen Alkylgruppen

am gleichen Grundgerüst gebunden sein müssen, was ein Beweis für die Alkylierung des C_{60} ist. Nach dem zweiten Zyklus im ersten Ladungstransfer (graue durchgezogene Kurve, Abb. 5.22) nehmen diese Absorptionen an Intensität zu, was auf eine fortschreitende Reaktion schließen lässt. Mit einer Derivatisierung des C_{60} geht eine Verschiebung des Halbstufenpotentials von bis zu 100 mV zu negativeren Potentialen einher [219, 232, 233]. Eine leichte Verschiebung tritt bei den hier untersuchten Schichten in den nächsten Ladungstransfers jedoch nur für den zweiten Reoxidationspeak auf (Abb. 5.6). Der Großteil der möglichen Reaktion muss also während des ersten Zyklus auftreten, dem widerspricht aber die deutliche Zunahme der Alkylabsorptionen in Abbildung 5.22. Ein deutlicheres Bild zeigt die Absorption einer Fullerschicht nach vier Zyklen im zweiten Ladungstransfer (schwarze gepunktete Kurve, Abb. 5.22). Die Anregungsmaxima der CH_x -Valenzschwingungen liegen mit 2968 cm^{-1} , 2942 cm^{-1} und 2880 cm^{-1} nur unwesentlich verändert gegenüber dem flüssigen $BMPyTf_2N$. Auch die Ringschwingung um 3040 cm^{-1} ist deutlich erkennbar und die Intensitätsverhältnisse der Absorptionen sind mit denen der reinen ionischen Flüssigkeit vergleichbar. Da die Schichten nach den elektrochemischen Versuchen mit Tetrahydrofuran gewaschen wurden, muss es sich hierbei um in die Fullerschicht eingebaute Kationen bzw. RTIL handeln. Dies unterstützt das Ergebnis, dass sich die Fullerschicht in der ionischen Flüssigkeit während des ersten Zyklus teilweise auflöst. Die entstehenden Fulleridionen können sich im $BMPyTf_2N$ lösen. Im Falle einer höheren Reaktivität bei C_{60}^{2-} kann es zu Reaktionen mit der Solvathülle, die vornehmlich aus $BMPy^+$ -Ionen besteht, kommen. Während der Reoxidation im Rückscan kommt es offensichtlich zum Einbau von $BMPy^+$ -Ionen in die Schicht. Es stellt sich die Frage, ob dies auch während der Reoxidationen im ersten Ladungstransfer vonstatten geht. Aufschluss hierüber können die Absorptionen im Bereich der C-H-Deformationsschwingungen um 1400 cm^{-1} geben.

In Abbildung 5.23 ist der Spektralbereich von 1000 cm^{-1} bis 1850 cm^{-1} der oben genannten Fullerschichten vor bzw. nach der Reduktion in $BMPyTf_2N$ dargestellt. Die wichtigsten Absorptionen sind in Tabelle 5.13 zusammengefasst. Im Gegensatz zum Bereich der C-H-Valenzschwingungen sind hier im Spektrum der ionischen Flüssigkeit (offene Kreise, Abb. 5.23) nicht nur Kationenabsorptionen vorhanden. In Abbildung 5.24 sind zur Differenzierung der Absorptionen des Anions die Spektren von $BMPyTf_2N$ (Flüssigkeitsfilm, gestrichelte Kurve) und des Salzes $LiTf_2N$ (fest, im KBr-Pressling gemessen, durchgezogene Kurve) im gleichen Spektralbereich dargestellt. Sehr leicht können dabei die Deformationsschwingungen der Methyl- und Methylengruppen des Kations bei 1480 , 1468 und 1433 cm^{-1} als reine Kationenschwingungen ausgemacht werden. Die Bande bei 1350 cm^{-1} ist ebenfalls den C-H-Schwingungen zuzuordnen. Als Anionenschwingungen können folgende Banden zugeordnet werden: Die symmetrische bzw. antisymmetrische SO_2 -Streckschwingung bei 1142 (1139) cm^{-1} bzw. 1332 cm^{-1} [227] und insbesondere die S=O-Valenzschwingung bei 1203 (1190) cm^{-1} [226]. Die mittelstarken Banden im Bereich 1220 - 1230 cm^{-1} sind den C-N-Streckschwingungen zuzuordnen [225], die allerdings in beiden Ionen vorkommen.

Betrachtet man den Bereich der $F_{1u}(4)$ -Mode des C_{60} (Vergrößerung im rechten Teil der Abbildung 5.23), so zeigt sich nach dem ersten Zyklus im ersten Ladungstransfer

(Punkt-Strich-Kurve), wie schon bei den Reduktionen in $BMIMBF_4$, keine Verschiebung der Fullerenabsorption. Die Intensität geht auf ca. 40 % ihres Ausgangswertes zurück. Es tritt eine Absorption bei 1462 cm^{-1} auf. Nach dem zweiten Zyklus (graue durchgezogene Kurve, Abb. 5.23) nimmt diese Absorption deutlich zu, die $F_{1u}(4)$ -Mode bleibt unverändert. Neue Banden treten bei 1350 cm^{-1} und bei 1329 cm^{-1} auf. Im Bereich der $F_{1u}(3)$ -Mode (1182 cm^{-1}) ist nach dem ersten Ladungstransfer (1. Zyklus) ebenso eine Abnahme der Intensität feststellbar. Nach dem zweiten Zyklus treten neben der Fullerenabsorption deutliche Banden bei 1135 cm^{-1} und 1190 cm^{-1} auf. Nach dem mehrmaligen Durchfahren des Potentialbereiches des 2. Ladungstransfers (gepunktete Messkurve) ist keine Absorption von unumgesetztem C_{60} erkennbar. Es ist eine deutliche Zunahme der Absorptionen bei 1180 und 1133 cm^{-1} sichtbar.

Die unveränderte Position der $F_{1u}(4)$ -Linie nach dem ersten Ladungstransfer zeigt, dass keine geladenen Zustände in der C_{60} -Schicht stabilisiert werden können. Die Intensitätsabnahme der Absorption stimmt mit dem ermittelten Anteil an ursprünglichem C_{60} durch Berechnung der übertragenen Ladungen überein. Die Absorption bei 1462 cm^{-1} kann zwei Ursachen haben: Deformationsschwingungen von Alkylgruppen oder die $A_g(2)$ -Linie. Beides zeigt eine Derivatisierung des C_{60} an. Außerdem stimmt dies mit den Absorptionen für die Imidazolium-Reaktionen überein und spricht für

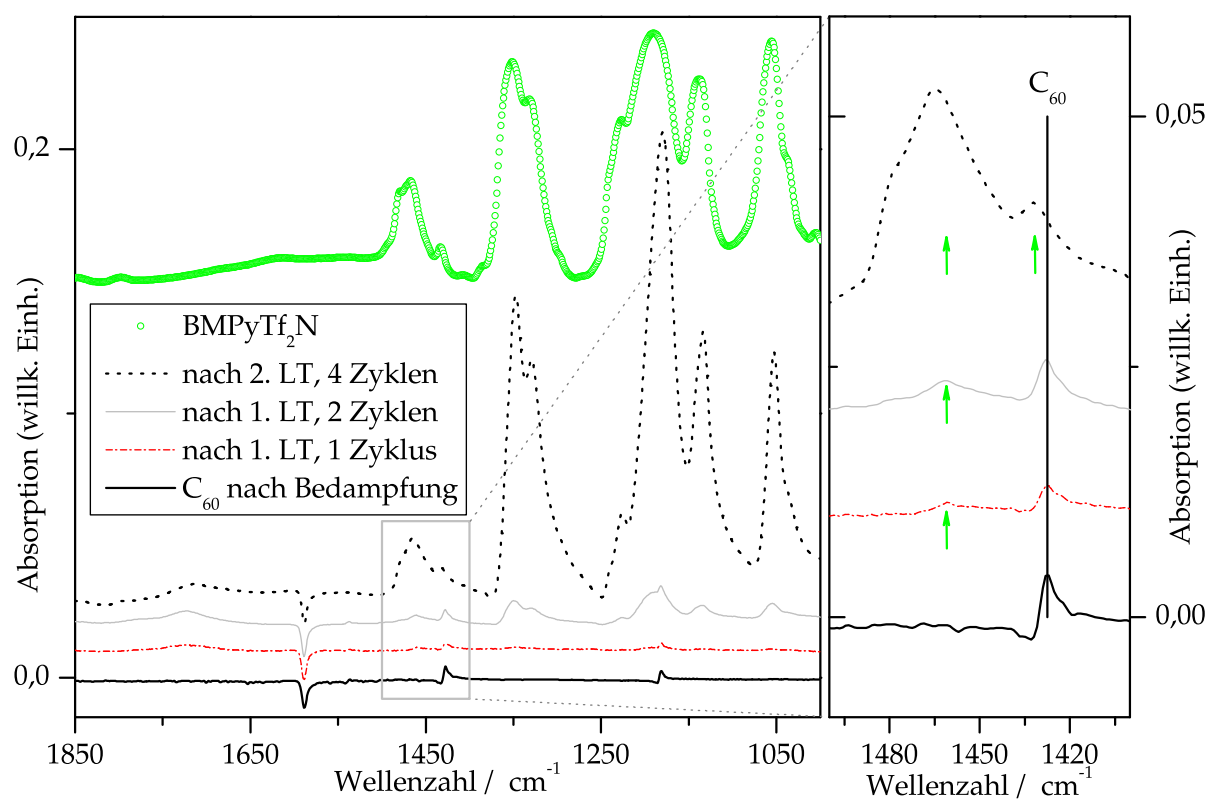


Abbildung 5.23: Infrarotspektren-Ausschnitt von 250 nm dicken C_{60} -Schichten vor und nach der elektrochemischen Nanostrukturierung in $BMPyTf_2N$. Die Spektren sind basislinienkorrigiert und zur besseren Übersichtlichkeit verschoben.

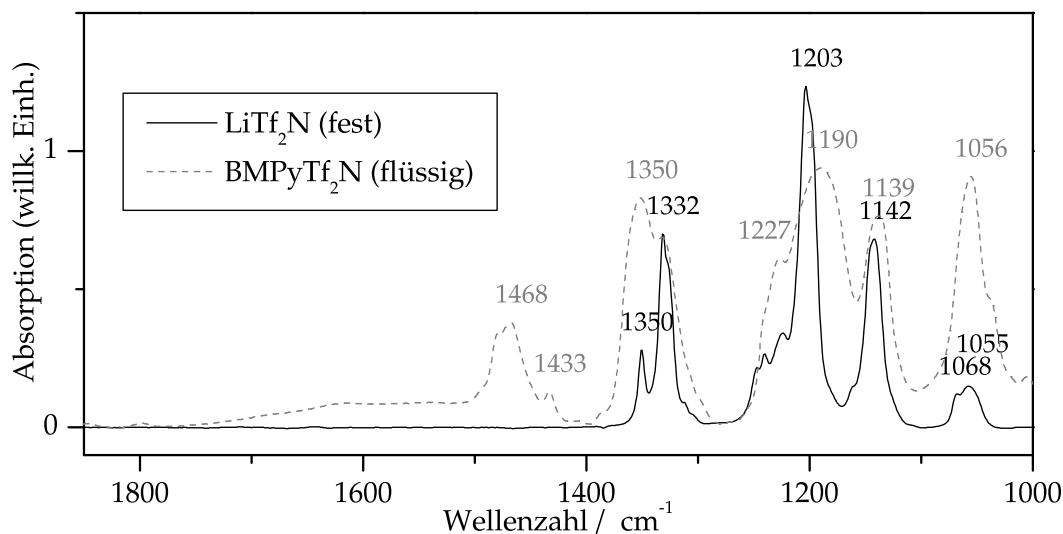


Abbildung 5.24: Infrarotspektren-Ausschnitt von BMPyTf₂N und LiTf₂N zur Bestimmung der Anionenschwingungen.

ein ähnliches Reaktionsverhalten. Die Absorptionen nehmen nach dem zweiten Zyklus deutlich zu, was für eine weitere Umsetzung des vorhandenen C_{60} spricht. Durch die zunehmende CH_x -Bande um 1430 cm^{-1} nimmt auch die Intensität der Fullerenbande bei 1428 cm^{-1} scheinbar zu. Die Banden bei 1135 und 1190 cm^{-1} konnten in Abbildung 5.24 dem Tf_2N^- -Ion zugeordnet werden. Somit lässt sich zeigen, dass auch bei Beschränkung auf den ersten Ladungstransfer bzw. die ersten beiden Redoxstufen des C_{60} ein Einbau sowohl von Kationen als auch Anionen des BMPyTf₂N in die Fullerschicht stattfindet. Dies unterstützt das Bild eines Auflösungs-Abscheidungsmechanismus und erklärt den sehr lockeren bzw. weichen Schichtaufbau, wie er durch die AFM-Untersuchungen (Abb. 5.11, Abschnitt 5.3) gezeigt werden konnte. Nach dem zweiten Ladungstransfer wird dies umso deutlicher, hier sind alle Banden von Kation und Anion der ionischen Flüssigkeit in der C_{60} -Schicht sichtbar. Die Anionenbanden der S-O-Schwingungen bei 1139 und 1202 cm^{-1} zeigen dabei das gleiche Intensitätsverhältnis wie bei LiTf₂N im Festkörper.

Im Hinblick auf die Anwendung der Nanostrukturierung in Dünnschichtsystemen ist es notwendig, die elektrochemische Reduktion, wie für BMIMBF₄ auf den ersten Ladungstransfer zu beschränken. Gleichzeitig ist nur der erste Zyklus zu durchfahren, weitere Zyklen haben nur den unerwünschten Einbau der ionischen Flüssigkeit zur Folge.

5.7.2 Spektroskopische Analyse der C_{60} -Schichten nach Reduktion in TESTf₂N

Neben den reduzierten Fullerschichten wurde auch die als Arbeitselektrode zur Ermittlung des elektrochemischen Fensters verwendete HOPG-Oberfläche nach der Zy-

klovoltammetrie in $TESTf_2N$ spektroskopisch untersucht. In Abbildung 5.25 sind die Infrarotspektren von Fullerenschichten nach dem ersten bzw. zweiten Ladungstransfer in $TESTf_2N$ im Vergleich zur HOPG-Elektrode dargestellt. Eine Übersicht über die

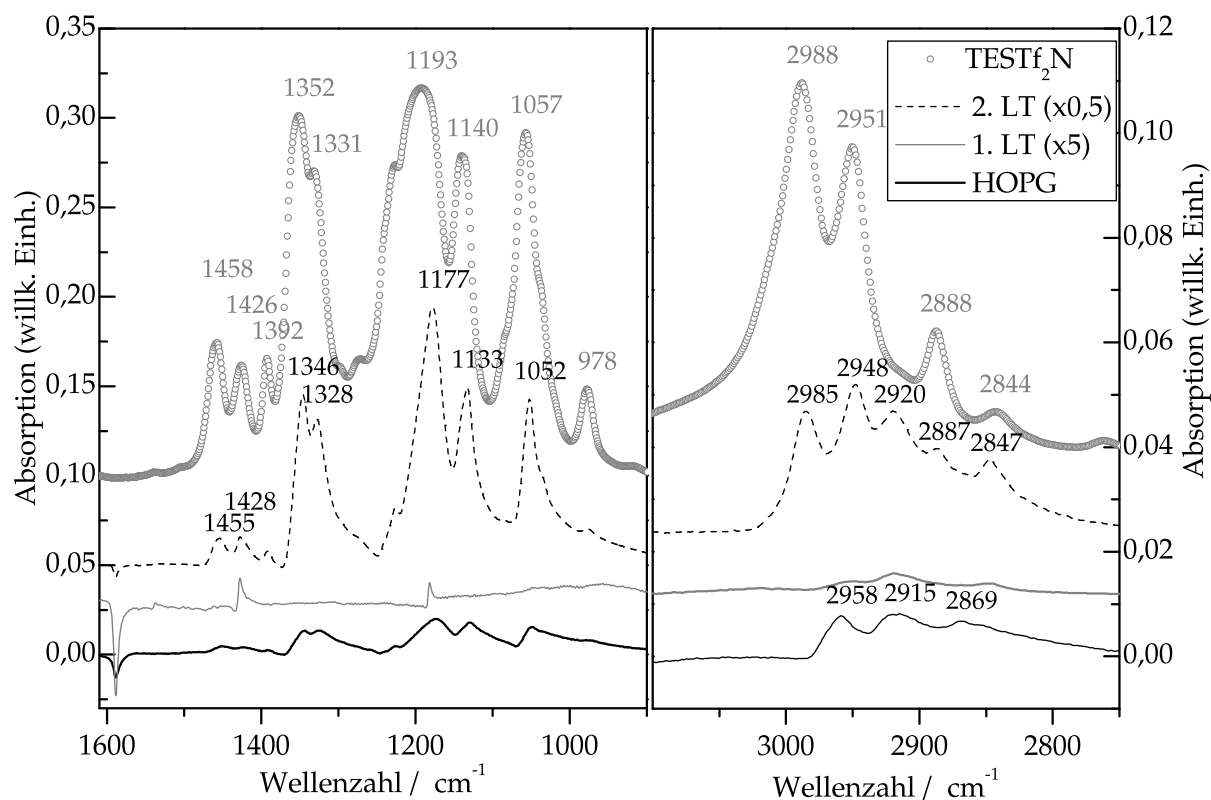


Abbildung 5.25: FTIR-Spektren von 250 nm dicken C_{60} -Schichten nach dem ersten (graue Linie) und zweiten Ladungstransfer (schwarze gestrichelte Linie) in $TESTf_2N$. Zum Vergleich sind das Spektrum des $TESTf_2N$ (graue Punkte) und die Absorptionen einer blanken HOPG-Oberfläche (schwarze Linie) nach der Reduktion in $TESTf_2N$ dargestellt.

Ergebnisse gibt Tabelle 5.14.

Nach dem ersten Ladungstransfer (Kurve, Abb. 5.25) liegt ein Großteil des verwendeten C_{60} in nicht umgesetzter Form vor. Dies ist im linken Teil der Abbildung deutlich an den Absorptionen der $F_{1u}(4)$ -Mode bei 1428 cm^{-1} und der $F_{1u}(3)$ -Mode bei 1182 cm^{-1} erkennbar. Im Bereich um 3000 cm^{-1} sind Absorptionen bei 2847 , 2919 und 2952 cm^{-1} beobachtbar. Diese Absorptionen stimmen alle mit den Ergebnissen nach den ersten Ladungstransfers in den anderen ionischen Flüssigkeiten überein. Die Alkylgruppenschwingungen sind mit den oben genannten Ergebnissen identisch. Es tritt wiederum eine Derivatisierung des C_{60} ein.

Nach dem zweiten Ladungstransfer treten neue Banden sowohl im Bereich um 3000 cm^{-1} als auch um 1500 cm^{-1} auf. Im Vergleich mit den Absorptionen des Kations und des Anions der ionischen Flüssigkeit ist wiederum ein Einbau der ionischen Flüssigkeit in die Schicht feststellbar. Dies ist im Hinblick der geordneten Strukturierung und der Haftung der Schicht auf dem Substrat zu vermeiden.

Bei den Absorptionen der HOPG-Elektrode fällt auf, dass die sichtbaren Ablagerungen offensichtlich von Verunreinigungen bzw. Reaktionsprodukten der ionischen Flüssigkeit stammen. Diese können natürlich auch die Reduktion der Fullerschicht stören, wie sich bei Betrachtung der Ramanspektren zeigt. In Abbildung 5.26 sind der niederenergetische Bereich und der Bereich um die $A_g(2)$ -Mode des C_{60} des Ramanspektrums von Fullerschichten nach der Reduktion im ersten und zweiten Ladungstransfer in $TESTf_2N$ im Vergleich zu einer unumgesetzten C_{60} -Schicht dargestellt. Im Gegensatz zu den vorangegangenen Ramanspektren sind die hier gezeigten nicht in ihrer Lage verschoben. Es ist ein deutlicher Fluoreszenzanstieg nach der Reduktion bei stärker kathodischen Potentialen (2. LT, gestrichelte Linie, Abb. 5.26) erkennbar. Verunreinigungen der ionischen Flüssigkeit verursachen eine hohe Fluoreszenz im Ramanspektrum (siehe Abschnitt 7.2). Da nach Verwendung einer unbedampften HOPG-Oberfläche als Arbeitselektrode deutliche Ablagerungen sichtbar waren, ist von einer nicht erwünschten Umsetzung im elektrochemischen Fenster des $TESTf_2N$ auszugehen. Die Instabilität des $TESTf_2N$ zeigt sich auch in einem erhöhten Anteil an Reaktionsprodukten der Fullerschicht. Die $A_g(2)$ -Mode nach dem zweiten Ladungstransfer ist unsymmetrisch und weist deutlich auf eine Derivatisierung des C_{60} hin (siehe Pfeil im rechten Bild, Abb. 5.26). Im niederenergetischen Bereich sind nach der Reduktion zwei

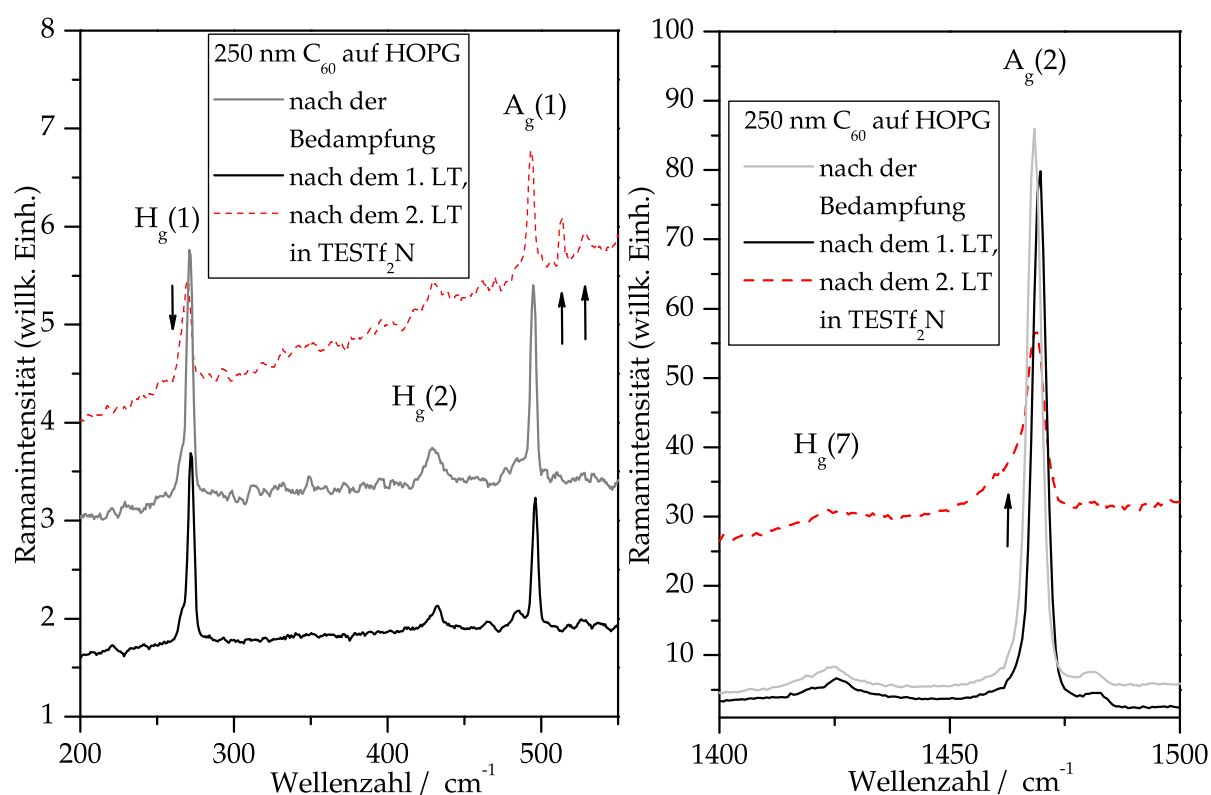


Abbildung 5.26: Ramanspektren von 250 nm dicken C_{60} -Schichten nach der elektrochemischen Nanostrukturierung in $TESTf_2N$ im Vergleich zu einer C_{60} -Schicht nach der Bedampfung.

neue Moden bei 514 cm^{-1} und 528 cm^{-1} sichtbar (Pfeile in Abb. 5.26 links). Das Auftreten dieser verbotenen Übergänge kommt durch einen Verlust der Symmetrie zustande und spricht für eine Umsetzung des C_{60} .

Aufgrund der Instabilität des Elektrolyten ist TESTf_2N für die elektrochemische Reduktion von Fullerschichten nicht geeignet.

Tabelle 5.14: Ausgewählte FTIR-Schwingungswellenzahlen (cm^{-1}) und Ramanlinien (cm^{-1}) der nanostrukturierten C_{60} -Schichten nach der Reduktion in TESTf_2N (1. und 2. Ladungstransfer [4 Zyklen]) sowie der HOPG-Elektrode im Vergleich zu C_{60} und zu TESTf_2N .

TES^+	Tf_2N^- fest (flüssig)	C_{60} auf HOPG	250 nm C_{60} nach Reduktion in TESTf_2N		HOPG nach Elektrochem. in TESTf_2N	Zuordnung nach [47, 66] & [225, 226]
			1. LT	2. LT		
<i>FTIR</i>						
2844	–	–	2847	2847	–	$\nu_s(\text{CH}_2)$
2888	–	–	–	2887	2869	$\nu_s(\text{CH}_3)$
–	–	–	2919	2920	2915	$\nu_s(\text{CH}_3)$
2951	–	–	2952	2948	2958	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$
2988	–	–	–	2985	–	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
1458	–	–	–	1455		$\delta_{as}(\text{CH}_3)$
1426	–	–	–	1428		$\delta(\text{CH}_x)$
–	–	1428	1428	1428		$F_{1u}(4) C_{60}$
1352		–	–	1346	1345	$\delta(\text{CH}_x)$
–	1332	–	–	1328	1323	
–	1203 (1193)	–	–	1177	1174	$\nu(\text{S=O})$
–	–	1181	1181			$F_{1u}(3) C_{60}$
–	1142 (1140)	–	–	1133	1129	$\nu_s(\text{SO}_2)$
<i>Raman</i>						
		–	–	253		$H_g(1) C_{60}$
		271	271	270		$H_g(1) C_{60}$
		430	430	429		$H_g(2) C_{60}$
		495	495	494		$A_g(1) C_{60}$
		–	–	512		$F_{1g}(1) (C_{60})_2$
		–	–	529		$F_{1u}(1) C_{60}$
		1425	1423	1423		$H_g(7) C_{60}$
		–	–	1461		$A_g(2) o\text{-}C_{60}$
		1469	1468	1468		$A_g(2) C_{60}$

5.8 *In situ* Raman-Spektroelektrochemie an C₆₀-Schichten in ionischen Flüssigkeiten

Wegen der Ergebnisse der *ex situ* spektroskopischen Untersuchungen an den Fullerschichten stellt sich die Frage, warum nach der Reduktion im ersten Ladungstransfer ein großer Teil des C₆₀ als ursprüngliches Buckminsterfulleren vorliegt. Daher wurden *in situ* spektroelektrochemische Untersuchungen mittels einer rotierenden elektrochemischen Zelle im Ramanspektroskop durchgeführt (näheres zum experimentellen Aufbau in Kapitel 7.6). Störend erwies sich für die Ramanmessungen die starke Fluoreszenz durch Verunreinigungen in den ionischen Flüssigkeiten (siehe Abschnitt 7.2). Neben dem elektrochemischen Potentialfenster, was von der Definition der Grenzstromdichte und den verwendeten Elektroden abhängt, ist sie gleichzeitig ein guter Hinweis auf die Reinheit der ionischen Flüssigkeiten.

Die Untersuchungen wurden an laminierten C₆₀/HOPG-Elektroden durchgeführt, welche den Fullerschichten in den gezeigten elektrochemischen Untersuchungen entsprechen. Als Elektrolyt wurde 1-Butyl-3-Methylimidazolium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (BMIMTf₂N) aufgrund der geringen Fluoreszenz eingesetzt. Neben Experimenten in reiner ionischer Flüssigkeit wurden Untersuchungen mit Li(CF₃SO₂)₂N als Zusatz durchgeführt.

5.8.1 *In situ* Raman-Spektroelektrochemie an C₆₀-Schichten in BMIMTf₂N

In Abbildung 5.27 rechts sind die Redoxzyklen einer Fullerschicht während der Reduktion in der spektroelektrochemischen Dünnschichtzelle dargestellt. Auf der linken Seite sind die während des dritten elektrochemischen Zyklus aufgezeichneten Raman-spektren im Bereich der A_g(2)-Mode der Fullerschicht mit Angabe des entsprechenden elektrochemischen Potentials gezeigt. Während der ersten beiden Zyklen konnten keine nennenswerten Veränderungen bzw. Umsetzungen des C₆₀ festgestellt werden. Die Schicht scheint kinetisch gehemmt, wie bereits während der elektrochemischen Untersuchungen (Kapitel 5) festgestellt. Jedoch geht die Fluoreszenz der Lösung merklich zurück, wofür vermutlich eine elektrochemische Umsetzung von Verunreinigungen verantwortlich ist.

Mit dem zweiten Zyklus scheint bereits eine Aktivierung der Fullerschicht eingegangen zu sein, denn während des dritten Zyklus beginnt bereits ab einem Potential von -1,58 V vs. Fc/Fc⁺ eine deutliche Abnahme des Ramansignals des C₆₀ (gestrichelte Linie, Abb. 5.27 links). Beim Umkehrpotential von -2,08 V vs. Fc/Fc⁺ ist noch ein merklicher Anteil an unumgesetztem C₆₀ vorhanden, der während des Rückscans bis zur vollen Umsetzung der Schicht weiter abnimmt (rote Linien, Abb. 5.27 links). Eine Verschiebung der A_g(2)-Linie als Nachweis geladener Zustände ist nicht sichtbar. Damit können zwei Reaktionswege angenommen werden: 1.) Die Fullerenmoleküle reagieren mit der ionischen Flüssigkeit oder 2.) Die geladenen Fullerenmoleküle können

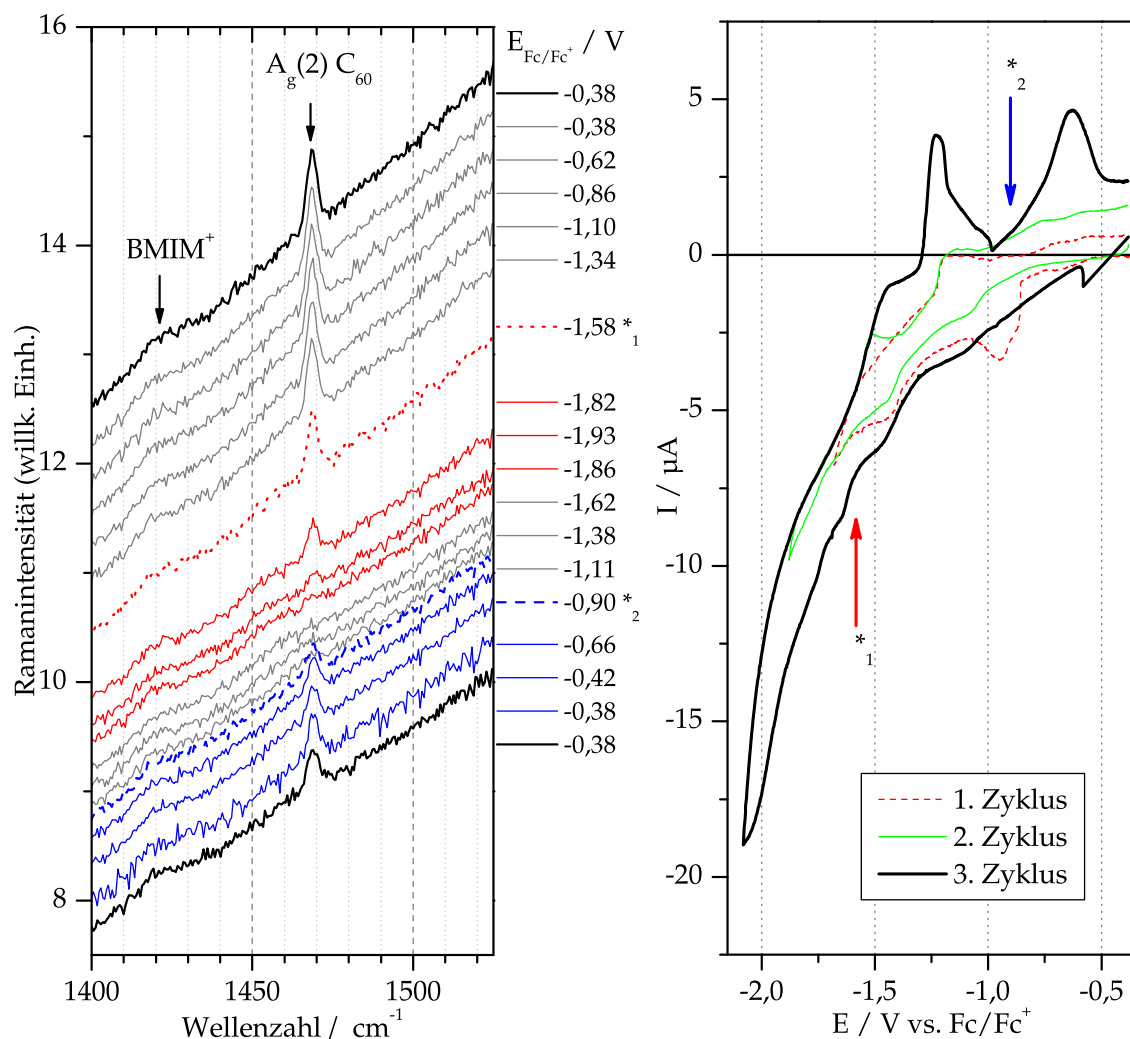


Abbildung 5.27: *In situ* Ramanspektren (links) einer 250 nm dicken C_{60} -Schicht während der elektrochemischen Nanostrukturierung in $BMIM^+Tf_2N$ und die zugehörigen Zykelvoltammogramme (rechts). Die Pfeile im rechten Bild zeigen die Potentiale der Änderungen im Ramanspektrum (*) an.

in die Lösung diffundieren und wegen der Solvathülle schlecht detektiert werden. Für ersteres spricht das Auftreten eines schwachen Signals um 1455 cm^{-1} . Weitere Aufklärung kann der Rückscan liefern. Der während der Reduktion in der elektrochemischen Zelle auftretende Reoxidationspeak bei $E_{pa}(3) = -1,51\text{ V}$ (siehe Abschnitt 5.1.3) tritt hier nur als Schulter im kathodischen Bereich auf. Dabei zeigt sich keine Veränderung des Ramansignals. Auch während des deutlichen zweiten Reoxidationspeaks bei $E_{pa}(2) = -1,23\text{ V}$ ist keine Änderung im Ramanspektrum sichtbar (graue Linien, Abb. 5.27 links). Dieser Bereich entspricht der Oxidation von C_{60}^{2-} zu C_{60}^- . Ab einem Potential von $-0,90\text{ V}$ tritt wieder ein Signal von neutralem, nicht derivatisiertem C_{60} auf, welches während des gesamten letzten Reoxidationspeaks ($E_{pa}(2) = -0,63\text{ V vs. Fc/Fc}^+$) zunimmt und nach Abschluss des Zyklus ca. 40 % des Ausgangswertes aufweist. Somit scheinen

beide genannten Mechanismen möglich. Die Diffusion in die Lösung, weil während des letzten Reoxidationsschrittes wieder neutrales C_{60} gebildet wird. Die Reaktion mit dem Elektrolyten ebenso, da die Intensität der $A_g(2)$ -Mode nach den Zyklen deutlich geringer ist und bei der *ex situ* Spektroskopie alkyliertes C_{60} nachgewiesen wurde.

Zur genaueren Aufklärung wurden zwei weitere Messreihen durchgeführt, auf die nachfolgend eingegangen wird: 1.) Eine Betrachtung des ersten Redoxzyklus, bei dem meist keine oder eine nur sehr geringe Veränderung der $A_g(2)$ -Intensität feststellbar ist und 2.) die Einführung von längeren Mess- und Wartezeiten bei definierten Potentialen kann Aufschluss über die Derivatisierung geben. Die Aufnahme von Spektren während einer potentiostatischen Reduktion (Potentialsprung) kann Hinweise auf die Ausbildung und das Verschwinden geladener Zustände geben, da der Ladungstransfer sehr schnell vonstatten gehen sollte. Darauf wird in Abschnitt 5.8.2 eingegangen.

Analyse der elektrochemischen Zyklen der *in situ* Raman-Spektroelektrochemie

In Abbildung 5.28 sind die Zyklovoltammogramme (2 Zyklen) einer weiteren Fulleren-schicht dargestellt, in Abbildung 5.29 die während der beiden Zyklen aufgenommenen Ramanspektren. Während des ersten Ladungstransfers ist nach der Umkehr

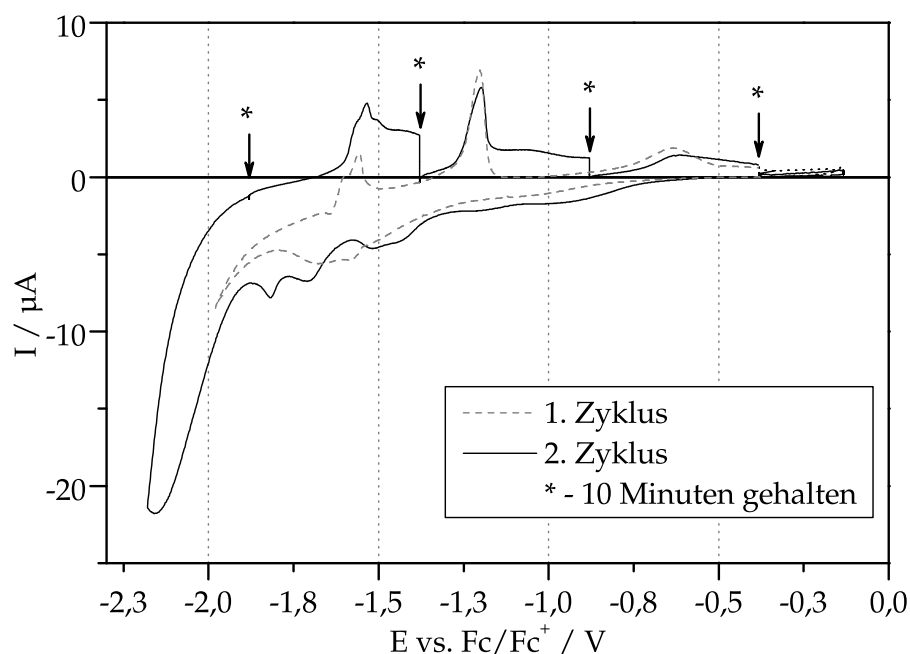


Abbildung 5.28: Zyklovoltammogramme einer 250 nm dicken C_{60} -Schicht während der elektrochemischen Nanostrukturierung in $BMIMTf_2N$. Während des zweiten Zyklus wurden an den mit (*) gekennzeichneten Punkten das Potential für 10 Minuten konstant gehalten.

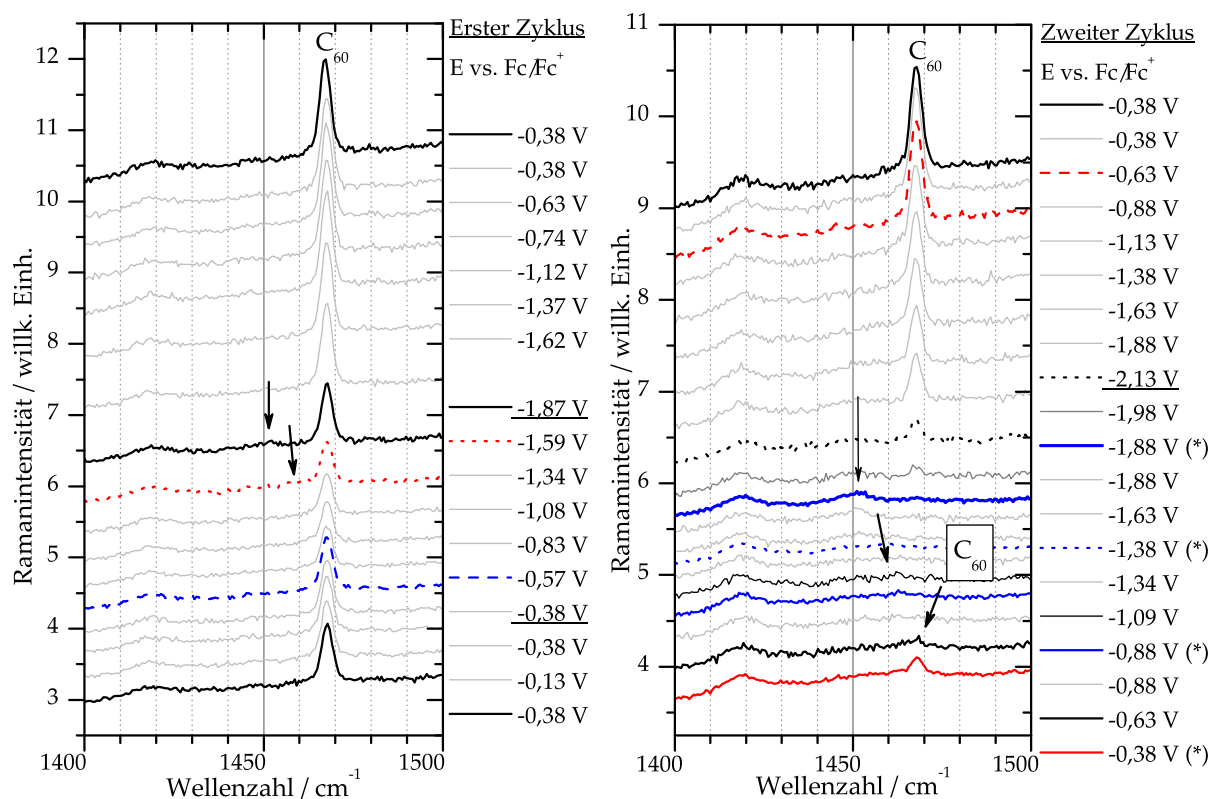


Abbildung 5.29: *In situ* Ramanspektren einer 250 nm dicken C_{60} -Schicht während der elektrochemischen Nanostrukturierung in BMIMTf₂N. Links: Während des ersten, rechts: während des zweiten elektrochemischen Zyklus. An den mit (*) gekennzeichneten Punkten wurde das Potential für 10 Minuten konstant gehalten und die Akkumulationszeit von 2 auf 10 Minuten erhöht.

des Potentialvorschubs eine Abnahme der Intensität des C_{60} auf 63 % des ursprünglichen Wertes sichtbar (Abb. 5.29 links). Die einsetzende Reduktion des C_{60} läuft wie in der Elektrochemiezelle bei den *ex situ* Untersuchungen (siehe Abschnitt 5.1.3) auch im Rückscan weiter. Das Spektrum bei einem Potential von -1,87 V (schwarze Linie, Abb. 5.29 links) zeigt deutlich das Auftreten einer Ramanbande bei 1452 cm^{-1} . Dies entspricht der $A_g(2)$ -Bande des zweifach negativ geladenen C_{60}^{2-} . Gleichzeitig ist jedoch noch ein großer Anteil ungeladener Fullerenmoleküle vorhanden. Nach dem ersten Reoxidationsprozess verschiebt sich das Signal zu höheren Wellenzahlen (gepunktete Linie bei -1,59 V, Abb. 5.29 links), was eine Reoxidation zu C_{60}^- bedeuten kann. Gleichzeitig geht die Intensität der $A_g(2)$ -Bande nochmals um 20 % des Ausgangswertes zurück (Abb. 5.29 links). Während des zweiten Oxidationsprozesses tritt wie im zuvor beschriebenen Experiment keine Änderung des Spektrums ein. Erst während des letzten Reoxidationsprozesses ist wieder eine Zunahme der Intensität der Fullerenbande sichtbar, sodass 17 % des C_{60} zurückgewonnen werden (dicke gestrichelte Linie, Abb. 5.29 links).

Für den zweiten Zyklus wurde für die Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses

der Ramanspektren bei folgenden Potentialen selbiges für zehn Minuten konstant gehalten: nach der Reduktion bei -1,88 V, nach dem ersten Reoxidationsprozess bei -1,38 V, nach der zweiten Reoxidation bei -0,88 V und nach der letzten Reoxidation bei -0,38 V. Die während dieser Zeit aufgenommenen Ramanspektren sind in Abbildung 5.29 rechts mit (*) gekennzeichnet.

Durch das angelegte Potential kann die Fullerenschicht vollständig umgesetzt werden. Während am Umkehrpotential noch ca. 20 % nicht umgesetztes C_{60} vorhanden ist (gestrichelte schwarze Linie, Abb. 5.29 rechts), zeigt das Ramanspektrum bei einem stationären Potential von -1,88 V keine Absorption mehr bei 1469 cm^{-1} . Dafür ist die Bande bei 1452 cm^{-1} deutlich erkennbar, was für eine Reduktion zu C_{60}^{2-} spricht. Nach dem ersten Reoxidationspeak ($E_{\text{pa}}(3) = -1,54\text{ V}$ vs. Fc/Fc^+) sind bei einem Potential von -1,38 V keine Absorptionen mehr detektierbar (gestrichelte Linie, Abb. 5.29 rechts). Das dies jedoch keine den Käfig zerstörende Umsetzung bedeutet, zeigen die Spektren nach dem zweiten ($E_{\text{pa}}(2) = -1,20\text{ V}$) und dem letzten Reoxidationsprozess ($E_{\text{pa}}(2) = -0,61\text{ V}$). Bei ersterem (dicke Linie bei -0,88 V, Abb. 5.29 rechts) tritt eine Bande bei 1462 cm^{-1} auf, was auf derivatisiertes C_{60} hinweist. Auch eine Ladungsverschiebung der $A_g(2)$ -Mode für C_{60}^- ist eine mögliche Ursache. Während des anodischen Ladungstransfers um -0,6 V vs. Fc/Fc^+ entsteht neutrales C_{60} . Die Intensität der $A_g(2)$ -Bande entspricht nach dem Experiment 17 % des ursprünglichen Wertes.

Das Auftreten der Verschiebung der $A_g(2)$ -Mode spricht für eine reversible Reduktion des C_{60} . Die Fulleridionen können durch die ionische Flüssigkeit solvatisiert werden und es ist kein oder nur ein sehr schwaches Signal der Fullerenmoleküle sichtbar. Durch die starke Fluoreszenz des BMIMTf_2N wird die Detektion weiter erschwert. Erst durch die Oxidation zu $C_{60}^{\pm 0}$, welches unlöslich in der Salzschnmelze ist und auf der Elektrode abgeschieden wird, kann wieder ein Signal erhalten werden. Es können 15-40 % an C_{60} zurückgewonnen werden, der Prozess ist also nicht vollständig reversibel. Zum einen kann hierfür ein Verlust durch Diffusion in den Elektrolyten verantwortlich gemacht werden. Diese Mengen sind jedoch so gering, dass man bei Untersuchung des benutzten Elektrolyten an einer reinen Elektrodenoberfläche kein C_{60} detektieren kann. Auch eine massenspektrometrische Analyse brachte keine eindeutigen Beweise. Daher muss zum anderen auch eine Reaktion der Fullerenmoleküle mit der ionischen Flüssigkeit erfolgen.

5.8.2 *In situ* Raman-Spektroelektrochemie an C_{60} -Schichten in ionischen Flüssigkeiten unter Lithiumzugabe

Da sich die Anwesenheit von Lithiumionen positiv auf die Topographie der Schichten nach der Nanostrukturierung auswirkt (siehe Abschnitt 5.4), wurde die Reduktion unter Lithiumzugabe ebenfalls spektroelektrochemisch untersucht. Analog zu den *ex situ*-Untersuchungen wurden die Versuche sowohl zykovoltammetrisch als auch potentiostatisch durchgeführt.

Das Zykovoltammogramm sowie die während der Reduktion aufgenommenen Ra-

manspektren einer 250 nm dicken Fullerschicht in BMIMTf₂N unter Lithiumzugabe (0,2 M LiTf₂N) sind in Abbildung 5.30 dargestellt.

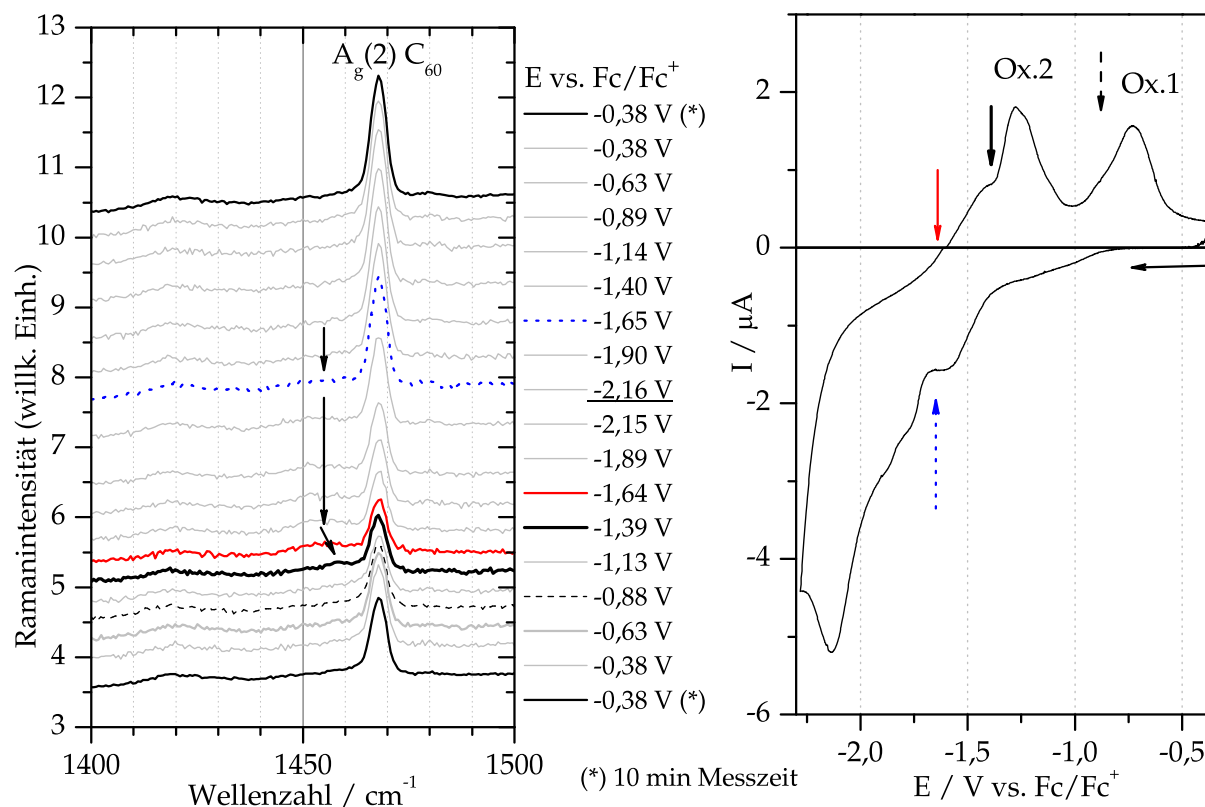


Abbildung 5.30: Links: *In situ* Ramanspektren einer 250 nm dicken C_{60} -Schicht während der elektrochemischen Nanostrukturierung in 0,2 M LiTf₂N in BMIMTf₂N. Bei den mit (*) gekennzeichneten Spektren wurde die Akkumulationszeit von 2 auf 10 Minuten erhöht. Rechts: Dazugehöriger Strom-Potential-Verlauf bei einem Potentialvorschub von 2 mV/s.

Bei Erreichen eines Potentials von $E < -1,65$ V nimmt der Stromfluss deutlich zu, gleichzeitig nimmt die Intensität des $A_g(2)$ -Signals deutlich ab (gepunktete Linie, Abb. 5.30 links), d.h. C_{60} wird reduziert. Gleichzeitig ist ein Signal bei 1455 cm^{-1} sichtbar. Dieses ist leicht gegenüber der Bande bei 1452 cm^{-1} (bei Reduktion ohne Lithiumzugabe) verschoben. Die Intensität des unumgesetzten C_{60} (1469 cm^{-1}) vermindert sich bis zum Wechsel des Stromflusses ins Anodische bei -1,64 V im Rückscan, sodass rund 55 % des C_{60} umgesetzt werden. Ab diesem Zeitpunkt verschiebt die Bande bei 1455 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen, die Schulter im anodischen Verlauf des Rückscans (bei -1,40 V vs. Fc/Fc^+) entspricht offensichtlich der Reoxidation zu C_{60}^{2-} . Während des Reoxidationspeaks bei $E_{pa}(Ox.2) = -1,28$ V ist die Bande des Reaktionsproduktes nicht mehr sichtbar, aber die $A_g(2)$ -Bande gewinnt nicht an Intensität (Abb. 5.30 links). Erst im Reoxidationschritt bei $E_{pa}(Ox.1) = -0,74$ V nimmt die Intensität der $A_g(2)$ -Mode wieder deutlich zu, d.h. neutrales C_{60} wird abgeschieden. Dabei kann rund 20 % der Ausgangsmenge zurückgewonnen werden. Bis auf die leichte Verschiebung der Bande des

reduzierten C_{60} ist kein nennenswerter Unterschied zur elektrochemischen Nanostrukturierung in reiner ionischer Flüssigkeit feststellbar. Dies spricht für einen Einfluss des Lithiums während der Solvatation des C_{60} in der Schmelze bzw. bei der erneuten Abscheidung von neutralem Fulleren während des Reoxidationsprozesses um -0,6 V. Wie bei den infrarotspektroskopischen Untersuchungen (Abschnitt 5.6.1) bereits gezeigt, reagiert auch unter Lithiumzugabe ein Teil des C_{60} mit der ionischen Flüssigkeit, so dass die Auflösung und anschließende Abscheidung nicht vollständig reversibel ist.

Potentiostatische Reduktion von C_{60} -Schichten in ionischen Flüssigkeiten unter Lithiumzugabe

Nach dem gezeigten elektrochemischen Zyklus wurde die vorhandene Fullerschicht potentiostatisch bei einem Potential von $E = -2,28$ V vs. Fc/Fc^+ reduziert. In Abbildung 5.31 sind die während der Reduktion aufgenommenen Ramanspektren, der Strom-Zeit-Verlauf während der potentiostatischen Reduktion und der Strom-Potential-Verlauf beim anschließenden Scan bis zum Potential der Referenzelektrode (-0,38 V vs. Fc/Fc^+) dargestellt. Nach Anlegen des Potentials von -2,28 V nimmt die Intensität der $A_g(2)$ -Bande des C_{60} auf 28 % ihres ursprünglichen Wertes ab. Gleichzeitig ist die bereits erwähnte Bande bei 1452 cm^{-1} (C_{60}^{2-}) sichtbar, deren Intensität während der gesamten Reduktion nahezu konstant bleibt und bei ca. 20 % des Ausgangs- $A_g(2)$ -Wertes liegt. Das $C_{60}^{\pm 0}$ -Signal nimmt jedoch weiter bis auf 17 % des Ausgangswertes ab. Die Schicht wird trotz des angelegten Potentials nicht vollständig reduziert. Das während der potentiodynamischen Reduktion beobachtete Signal bei 1455 cm^{-1} (Abb. 5.30) tritt erst im Rückscan im anodischen Bereich auf, wenn aufgrund der Reoxidation die Bande bei 1452 cm^{-1} deutlich abnimmt. Aufgrund des geringen Signal/Rausch-Verhältnisses kann das Vorhandensein dieses Produktes während der Reduktion nicht ausgeschlossen werden.

Während der weiteren Reoxidation im zweiten anodischen Ladungstransfer ($E_{pa}(2) = -1,28$ V) ist eine deutliche Verschiebung der Produktbande zu höheren Wellenzahlen bis zu 1462 cm^{-1} zu beobachten (gestrichelte Linie, Abb. 5.31links). Dabei kann es sich um derivatisierte Fullerenmoleküle als auch C_{60}^- -Ionen handeln. Eine klare Unterscheidung durch die Peakform (Breite, Symmetrie) ist aufgrund der geringen Signalintensität nicht möglich. Zur Unterscheidung kann jedoch angeführt werden, dass die Intensität der ursprünglichen $A_g(2)$ -Bande im letzten anodischen Ladungstransfer ($E_{pa}(1) = -0,70$ V) wie erwartet zunimmt und das Signal bei 1462 cm^{-1} nicht mehr detektierbar ist. Es können rund 45 % des C_{60} zurückgewonnen werden.

Der Reaktionsmechanismus wird durch die Lithiumzugabe nicht grundlegend geändert, was nach den *ex situ* spektroskopischen Ergebnissen zu erwarten war. Die Reversibilität der Fullerenreduktion ist geringfügig höher als ohne Lithiumzugabe. Die vorliegenden Ergebnisse unterstützen den postulierten Auflösungs-Abscheidungsmechanismus mit einer Diffusion geladener Fullerenmoleküle in den Elektrolyten und deren Solvatation in der Diffusionsschicht. Da die Lithiumionen in die Solvathülle des

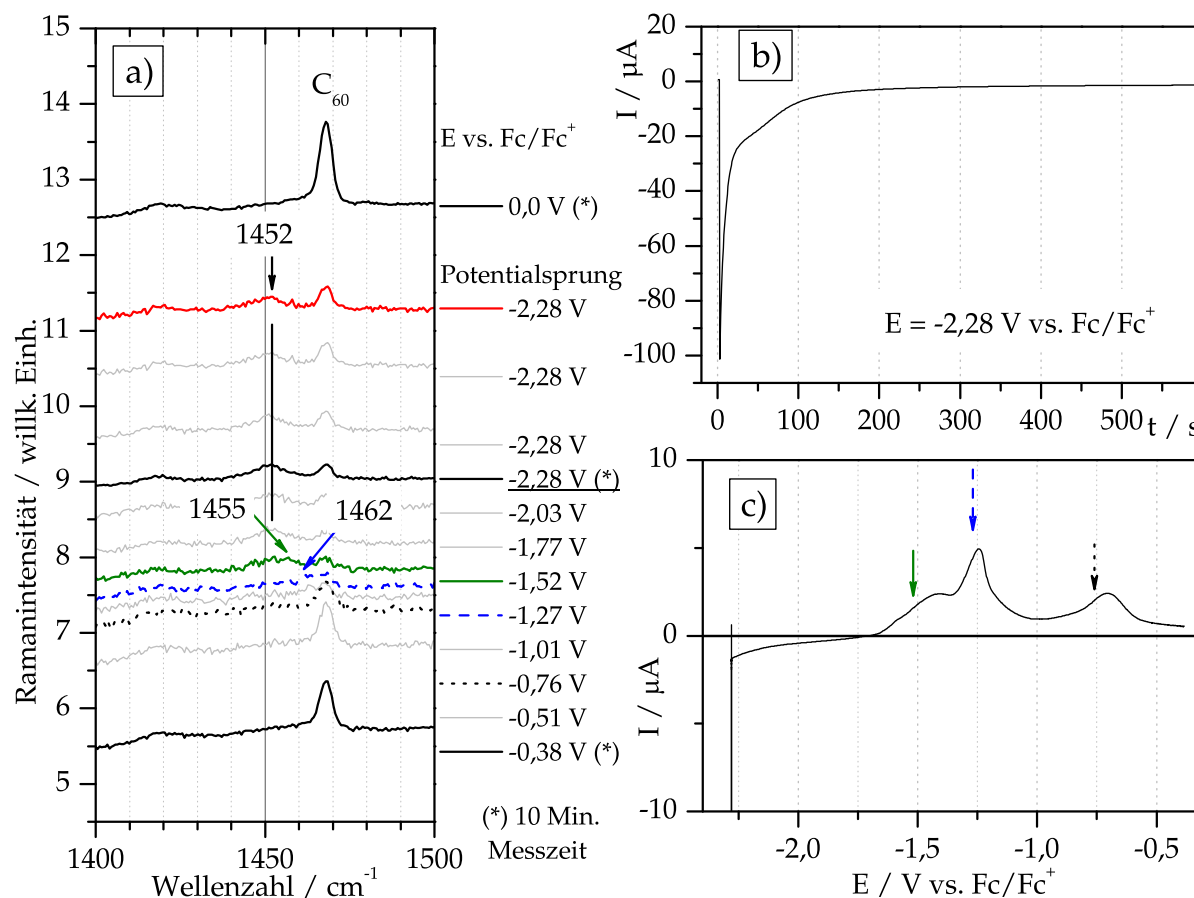


Abbildung 5.31: a) *In situ* Ramanspektren einer 250 nm dicken C_{60} -Schicht während der elektrochemischen Nanostrukturierung in 0,2 M LiTf_2N in BMIMTf_2N . Bei den mit (*) gekennzeichneten Spektren wurde die Akkumulationszeit von 2 auf 10 Minuten erhöht. b) Strom-Zeit-Verlauf während der potentiostatischen Reduktion. c) Strom-Potential-Verlauf des anschließenden Scans bei einem Potentialvorschub von 2 mV/s.

C_{60} eingebaut werden, stehen weniger Kationen der ionischen Flüssigkeit für eine Reaktion und damit Alkylierung der Fullerenmoleküle zur Verfügung. Der Einbau ionischer Flüssigkeit bei der Abscheidung des neutralen C_{60} auf der Elektrode, (wie z.B. für BMPyTf_2N , Abschnitt 5.7.1), erscheint daher möglich. Eine abschließende Übersicht über den Reaktionsmechanismus für die Reduktion von Fullerschichten in ionischen Flüssigkeiten gibt der folgende Abschnitt.

5.9 Reaktionsmechanismus der elektrochemischen Reduktion von C₆₀-Schichten in ionischen Flüssigkeiten

Aus den elektrochemischen, rasterkraftmikroskopischen und spektroskopischen Untersuchungen ergeben sich folgende Ergebnisse der elektrochemischen Nanostrukturierung:

- Die Reduktion von Fullerenschichten in ionischen Flüssigkeiten ist zunächst kinetisch gehemmt.
- In Abhängigkeit von der Zusammensetzung und dem elektrochemischen Potentialfenster der ionischen Flüssigkeit sind zwei kathodische Ladungstransfers beobachtbar.
- Es finden drei Reoxidationsladungstransfers im Rückscan statt. Dabei kann rund ein Drittel des C₆₀ zurückgewonnen werden.
- Die Reaktionen sind elektrochemisch irreversibel, aber zum Teil chemisch reversibel.
- Es findet keine Interkalation von Kationen in die Schicht und keine Stabilisierung geladener Zustände in der Schicht statt.
- Die C₆₀-Schichten reagieren mit den ionischen Flüssigkeiten unter Alkylierung.
- Es findet eine Nanostrukturierung der Schichtoberfläche während des ersten Ladungstransfers statt, wobei Cluster mit 200 – 700 nm Durchmesser und bis zu 150 nm Höhe gebildet werden.
- Die Zugabe von Lithiumionen bewirkt eine Homogenisierung der Schichtoberfläche während der Nanostrukturierung, sodass Cluster mit ca. 300 nm Durchmesser und 20 nm Höhe erhalten werden.
- C₆₀-Ionen gehen während der Reduktion in Lösung und werden während des letzten Reoxidationsschrittes wieder auf der Schichtoberfläche abgeschieden. Bei mehrmaliger Wiederholung dieses Prozesses wird ein merklicher Anteil an ionischer Flüssigkeit in die Schicht eingebaut.

Damit ergibt sich ein Gesamtbild der Reaktionen an der Elektrodenoberfläche, welches sich deutlich vom Reaktionsschema in wässriger Lösung unterscheidet. Der auffälligste Unterschied ist, dass die Reaktionen an der Elektrodenoberfläche während der Reduktion nicht mehr vollständig irreversibel sind. Dabei kristallisiert sich neben Reaktionen mit dem Elektrolyten ein Auflösungs-Abscheidungsmechanismus heraus.

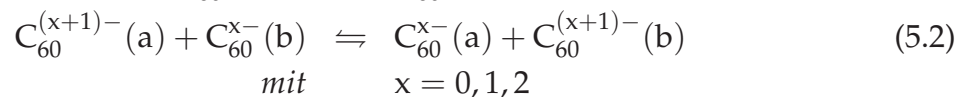
Die elektrochemische Nanostrukturierung in ionischen Flüssigkeiten kann in folgende Teilreaktionen unterteilt werden:

- I. Ladungstransfer in der Fullerschicht
- II. Solvation und Diffusion geladener Spezies
- III. Reaktion von C₆₀-Ionen höherer Ladung mit dem Elektrolyten
- IV. Reoxidation geladener Spezies
- V. Abscheidung neutraler Fullerenmoleküle auf der Elektrodenoberfläche

Auf die einzelnen Teilreaktionen wird in den folgenden Abschnitten eingegangen.

I. Der Ladungstransfer in der C₆₀-Schicht

Der erste Schritt der Reduktion von C₆₀ in ionischer Flüssigkeit verhält sich wie bei Reduktion in wässriger Lösung und entspricht dem in Abschnitt 4.2 angegebenen: Die Reduktion der direkt im Kontakt mit der Fullerschicht stehenden Moleküle nach Gl. (4.3) und die Ausbreitung der Ladung in der Schicht nach Gl. (4.4) stimmen bei allen Elektrolyten überein. Aufgrund des hohen Potentialabfalls in der Schicht werden weitere Elektronen auf die substratnahen Schichten übertragen, was allgemein zu folgenden Ladungstransfers führt:



Dabei werden im Mittel zwei Elektronen pro C₆₀-Molekül übertragen. Durch den starken Potentialabfall in der Schicht können dabei C₆₀³⁻-Ionen an der C₆₀ | HOPG-Grenzfläche gebildet werden, bevor Reaktionen an der C₆₀ | Elektrolyt-Grenzfläche auftreten.

II. Solvation und Diffusion von C₆₀-Molekülen

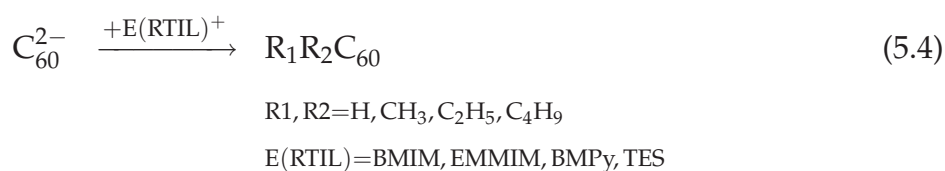
Werden durch den fortschreitenden Ladungstransfer Fullerenmoleküle an der Schichtoberfläche zu C₆₀⁻ reduziert, können diese aufgrund ihres ionischen Charakters in der Diffusionsschicht in Lösung gehen. Dabei wird eine Solvathülle aus den Kationen der ionischen Flüssigkeit als auch zugesetzten Alkaliionen (Li⁺ oder K⁺) gebildet, wie in Gleichung 5.3 beschrieben.



Neben der Diffusion einfach negativ geladener C₆₀-Ionen ist es möglich, dass auch höhergeladene Ionen in die Lösung diffundieren. Dagegen spricht jedoch bei den BMIM⁺-Lösungen und den „ungereinigten“ ionischen Flüssigkeiten die Reaktivität des C₆₀²⁻ [57] und das Auftreten von Produktsignalen während der Spektroskopie, sodass bei den mehrfach negativ geladenen C₆₀-Ionen von beiden Möglichkeiten ausgegangen werden kann.

III. Reaktion von C₆₀-Anionen höherer Ladung mit der ionischen Flüssigkeit

Die Teile der C₆₀-Schicht, die C₆₀²⁻ enthalten, reagieren mit dem Kation der ionischen Flüssigkeit, sodass hydrierte Fullerenderivate mit Alkylgruppen erhalten werden:



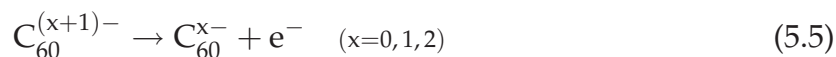
Auch eine Interkalation von Kationen der ionischen Flüssigkeit, wie von Li *et al.* und insbesondere Damlin *et al.* gezeigt [234, 235], ist möglich. Im Rahmen dieser Arbeit wurden sehr kompakte hochgeordnete Fulleren-schichten verwendet. Bei [234] und [235] wurden aus der Lösung abgeschiedene, lockere Schichten verwendet. Der Elektrolyt kann in die zahlreich vorhandenen Zwischenräume innerhalb des Fullerenfilms eindringen, ohne dass eine echte Interkalation stattfindet. Daher sind in beiden Arbeiten bereits während des ersten Ladungstransfers für die ersten beiden C₆₀-Reduktionsstufen sichtbar. Im Falle der aus der Gasphase abgeschiedenen Schichten ist dies erst für die nachfolgenden Zyklen sichtbar (siehe Abschnitt 5). Gegen eine Interkalation spricht auch die Abwesenheit geladener C₆₀-Moleküle nach den potentiostatischen Reduktionen, wie in Abschnitt 5.6 gezeigt.

Die Arbeiten von Li *et al.* und Damlin *et al.* [234, 235] zeigen jedoch einen für die Nanostrukturierung wichtigen Effekt: die starken Wechselwirkungen zwischen den RTIL-Kationen und den Fulleridionen [234]. Diese bewirken, dass die in Punkt II. genannte Diffusion nur sehr langsam vorangeht und die Löslichkeit in der ionischen Flüssigkeit gering erscheint [235].

IV. Reoxidation geladener C₆₀-Spezies

Nach Umkehr des Potentialvorschubs ist meist ein sofortiger anodischer Ladungstransfer sichtbar, bei dem es sich um die Oxidation geladener Spezies in der Schicht zu handeln scheint. Anschließend können die einzelnen Oxidationsstufen des C₆₀ nach Gleichung (5.5) beobachtet werden, allerdings nur bei Beschränkung auf den ersten kathodischen Ladungstransfer. Bei stärker kathodischen Potentialen reagiert ein Großteil

der Schicht irreversibel mit der ionischen Flüssigkeit oder diffundiert in den Elektrolyten.



V. Abscheidung von C₆₀ auf der Elektrode

Die Reoxidation zu neutralem C₆₀ im Rückscan stellt eine Besonderheit dar. Die Form des Peaks ist deutlich verbreitert gegenüber den Oxidationen zu C₆₀²⁻ und C₆₀⁻. Während der *in situ* spektroelektrochemischen Untersuchungen ist im Ramanspektrum deutlich die Zunahme des Signals des neutralen C₆₀ zu erkennen. Dies führt zu dem Schluss, dass die in der Helmholtz- und Diffusionsschicht vorhandenen einfach negativ geladenen C₆₀-Ionen zu neutralem C₆₀ oxidiert werden, welches in der ionischen Flüssigkeit unlöslich ist und auf der Elektrodenoberfläche abgeschieden wird (Gl. (5.6)).



Dabei können Teile der ionischen Flüssigkeit mit in die Schicht eingebaut werden, wie am sehr weichen Schichtaufbau im AFM (Kapitel 5.8) erkennbar wird. Dieser Effekt wird durch die mehrfache Wiederholung des elektrochemischen Zyklus verstärkt. Die Abscheidung der Fullerenmoleküle bewirkt die Nanostrukturierung und Ausbildung der rund 300 nm großen Cluster.

Die dabei abzustreifende Solvathülle ist unter Anwesenheit von Alkaliionen gegenüber der reinen ionischen Flüssigkeit verschieden. Dies erklärt den Einfluss der Lithiumzugabe auf die Nanostrukturierung. Dass unter Kaliumzugabe dieser Effekt nicht oder weniger sichtbar wird, unterstreicht die Sonderstellung des Lithium für die Elektrochemie von Fulleren-schichten, wie bereits von Compton *et al.* erwähnt [87].

Zusammenfassung

Im Hinblick auf den Einsatz der elektrochemischen Nanostrukturierung von Fulleren-schichten in organischen Bauelementen sind folgende Arbeitsschritte anzuwenden:

- Die Verwendung geordneter kompakter Schichten (aus der Gasphase abgeschieden) verhindert das ungewollte Eindringen des Elektrolyten in die Schicht.
- Die elektrochemische Reduktion ist auf den ersten kathodischen Ladungstransfer zu beschränken, um die Reaktionen des C₆₀ mit dem Elektrolyten so gering wie möglich zu halten.
- Die Zugabe von Lithiumionen wirkt sich homogenisierend auf die Abscheidung des neutralen C₆₀ und damit auf die Nanostrukturierung aus.

- Mehrere Reduktionszyklen erhöhen nur den Anteil an Reaktionsprodukten und insbesondere den verstärkten Einbau von ionischer Flüssigkeit in die Schicht und sind daher nicht sinnvoll.

Kapitel 6

C₆₀-Feldeffekt-Transistoren

Viele organische Dünnschichttransistoren sind als Bottom-Gate-Strukturen auf Siliziumsubstraten aufgebaut (siehe Kapitel 2.6). Auch die meisten Fulleren-Feldeffekt-Transistoren sind auf dieser Basis hergestellt. An C₆₀-Einkristallen wurden Ladungsträgerbeweglichkeiten nur mittels Flugzeitmessungen gemessen. Dabei wurde ein Wert von $\mu = 0,5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ erreicht [236]. Erst in den letzten beiden Jahren wurde die Verwendung anderer Substrate oder Dielektrika untersucht. Iwata *et al.* verwendeten Glimmersubstrate für die Fulleren-Dünnschicht-Herstellung [237]. Transistoren mit Pentaenen als Halbleiter wurden auf Glimmer erzeugt [238]. Die bisher größte Ladungsträgerbeweglichkeit für C₆₀-Feldeffekt-Transistoren konnten Yamaguchi *et al.* mit einem Wert von $\mu = 1,4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ erreichen [43]. In einer Mehrkammer-Anlage stellten sie die C₆₀-FETs mit Al₂O₃ als Dielektrikum in einer Top-Kontakt-Struktur her. Die Transistoren konnten dabei *in situ* charakterisiert werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Arten von Transistorstrukturen eingesetzt:

1. Top-Gate-Strukturen mit geordneten Fullerenschichten auf Glimmersubstraten, Aluminiumoxid als Dielektrikum und Goldelektroden und
2. Bottom-Gate-Strukturen auf Siliziumsubstraten mit SiO₂ als Gateoxid und Source- bzw. Drain-Bottom-Goldkontakten.

6.1 Haftvermittler für C₆₀-Schichten auf Glimmer

Aus den Ergebnissen der C₆₀-Bedampfung (Abschnitt 3.2) und der elektrochemischen Nanostrukturierung in ionischen Flüssigkeiten (Abschnitt 5.1) lässt sich die Schlussfolgerung ziehen, dass die Wechselwirkungen zwischen C₆₀ und Glimmer deutlich geringer als zwischen C₆₀ und HOPG sind. Fullerenschichten auf Glimmer wurden nach der elektrochemischen Nanostrukturierung mittels optischer Mikroskopie untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.1 gezeigt. In Abbildung 6.1a ist eine Fullerenschicht nach der Bedampfung bei 160 °C dargestellt. Sowohl Glimmersubstrat als

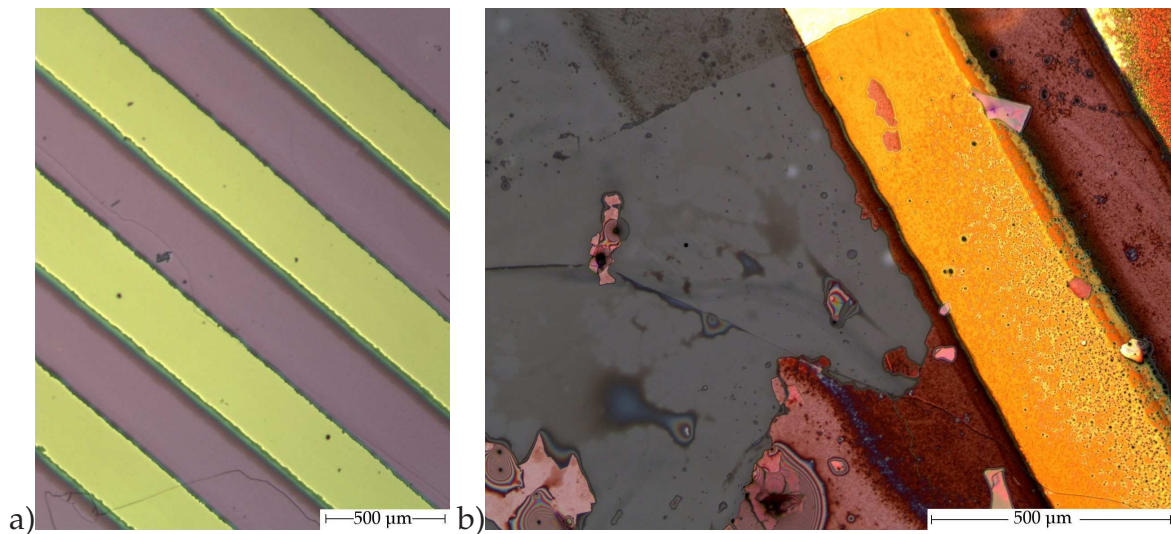


Abbildung 6.1: Lichtmikroskopische Aufnahmen einer 200 nm dicken C_{60} -Schicht auf Glimmer mit Goldkontakten: a) nach der Bedampfung und b) nach der elektrochemischen Nanostrukturierung in $BMIMCF_3SO_3$ mit deutlich sichtbarer Ablösung der Fullerenschicht im linken Teil neben der Elektrode.

auch Goldelektroden sind vollständig und gleichmäßig mit C_{60} bedeckt. (Detaillierte Aufnahmen mittels AFM hierzu in Abbildung 3.11, Seite 37). In Abbildung 6.1b) ist diese Schicht nach der elektrochemischen Nanostrukturierung in ionischer Flüssigkeit ($BMIMCF_3SO_3$) dargestellt. Deutlich ist zu erkennen, dass zwar auf der Goldelektrode eine ausreichende Haftung der Schicht vorhanden ist, jedoch im Bereich links der Elektrode sind Ablösungserscheinungen sichtbar.

Um dieses Problem zu lösen, wurden Haftvermittler zur Verbesserung der Haftung der Fullerenschichten eingesetzt. Dies ist ein häufig verwendetes Mittel, zur Aufbringung der Goldschichten auf Glimmer werden beispielsweise dünne Chrom- oder Nickelschichten als Haftvermittler aufgedampft.

Für die Erhöhung der Haftung des C_{60} auf den Glimmersubstraten wurden zwei Wege verfolgt:

- I. Der Einsatz eines nichtionischen Tensids als Haftvermittler. Dazu wurde Triton X-100 (Alkylphenoxypolyethoxyethanol) verwendet.
- II. Die Verwendung eines reaktiven Haftvermittlers, der chemisch an das Substrat gebunden ist und an der substratabgewandten Seite eine C_{60} -affine Endgruppe aufweist. Hierzu wurde 11-(3-Thienyl)-undecyltrichlorosilan (TUTS) eingesetzt.

Die Strukturformeln beider verwendeter Substanzen sind in Abbildung 6.2 dargestellt. Die optimale Substrattemperatur von 160 °C während der C_{60} -Bedampfung übersteigt die thermische Stabilität der organischen Haftvermittler [239]. Daher muss die Substrattemperatur auf 80 °C gesenkt werden. Als Referenz wurden daher Glimmersubstrate ohne Behandlung mit einem Haftvermittler bei $T_S = 80$ °C bedampft und an-

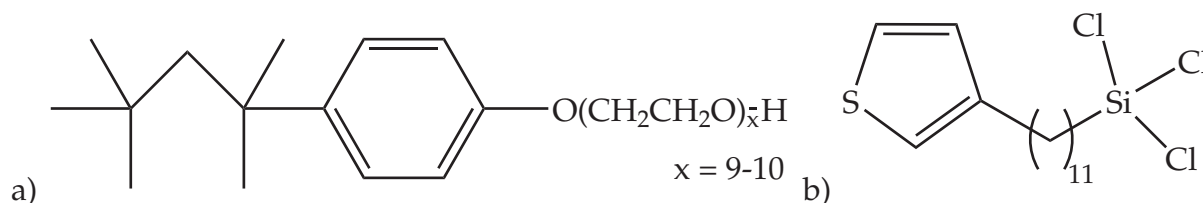


Abbildung 6.2: Strukturformeln der verwendeten Haftvermittler: a) Triton X-100 (Alkylphenoxypolyethoxyethanol) und b) 11-(3-Thienyl)-undecyltrichlorosilan (TUTS).

schließend mittels Rasterkraftmikroskopie untersucht. Die AFM-Bilder dieser Schichten sind in Abbildung 6.3 dargestellt.

Durch die niedrigere Bedampfungstemperatur sinkt die Größe der C₆₀-Kristallite im Vergleich zur Bedampfung bei höheren Temperaturen (siehe Abschnitt 3.2). In Abbildung 6.3a) ist eine Fullerenerschicht auf Glimmer zu sehen, die Kristallite haben eine laterale Ausdehnung von 150 – 400 nm. Auf den Goldkontakten (Abb. 6.3b) ist der Kristallitdurchmesser mit bis zu bis zu 300 nm etwas kleiner. Dies liegt deutlich unter den Werten bei höheren Temperaturen von bis zu 1,5 µm auf Glimmer bzw. <1 µm auf Gold (siehe Tabelle 3.3, S. 35), liegt jedoch immer noch über den Werten bei unbeheizten Substraten von maximal 100 nm lateraler Ausdehnung.

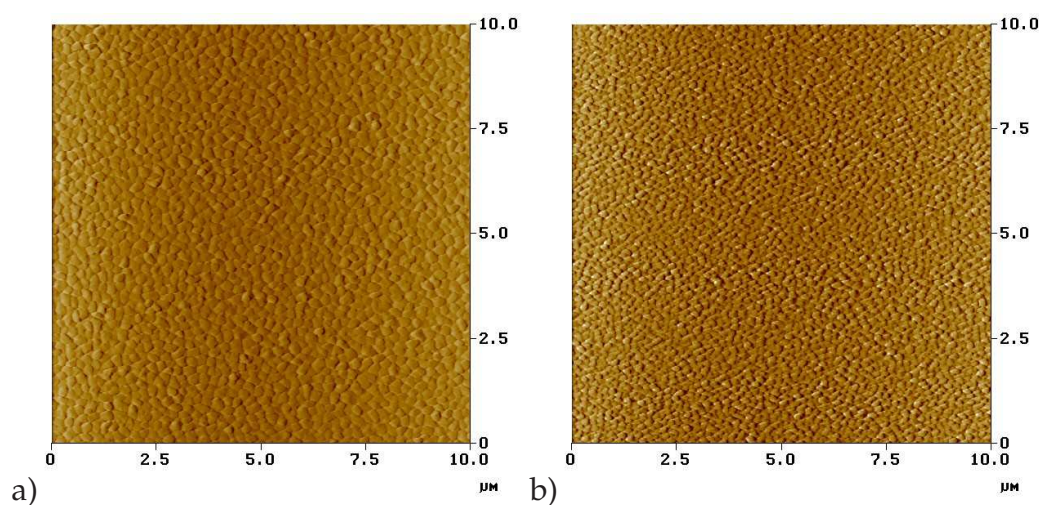


Abbildung 6.3: AFM-Aufnahmen von 200 nm dicken C₆₀-Schichten auf Glimmersubstraten mit 50 nm Goldkontakten bei T_S = 80 °C: a) auf Glimmer und b) auf einem Goldkontakt.

6.1.1 Triton X-100 als Haftvermittler für C₆₀-Schichten auf Glimmer

Die mit Goldkontakten bedampften Substrate wurden für eine Stunde in eine 0,1 %ige (Vol./Vol.) Triton/Methanollösung getaucht und unter Schutzatmosphäre (Ar) bei Raumtemperatur getrocknet. Die beschichteten Substrate wurden anschließend in der Verdampfungsapparatur für 2 Stunden bei 80 °C bei einem Druck von 1·10⁻⁶ mbar

ausgeheizt, bei gleichbleibender Temperatur unter den gleichen Bedingungen wie in Abschnitt 3.2 bedampft und im Anschluss mittels AFM untersucht. Die rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen der C_{60} -Schicht auf Glimmer bzw. auf den Goldkontakten sind in Abbildung 6.4 dargestellt.

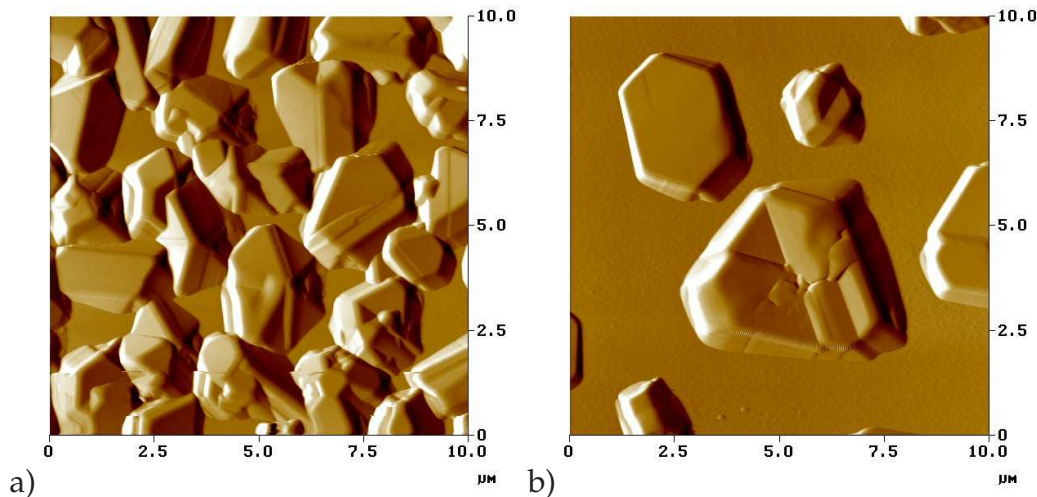


Abbildung 6.4: AFM-Aufnahmen von 200 nm dicken C_{60} -Schichten auf mit Triton X-100 behandelten Glimmersubstraten mit 50 nm dicken Goldkontakten ($T_S = 80\text{ °C}$) : a) auf Glimmer und b) auf einem Goldkontakt.

Die Verwendung von Triton X-100 als Haftvermittler führt bei der C_{60} -Schichtherstellung zu einer deutlichen Verschlechterung der Schichthomogenität. Die nominell aufgedampften 200 nm C_{60} sind auf Glimmer in Inseln mit bis zu 3 µm lateraler Ausdehnung und bis zu 800 nm Dicke angeordnet, wobei dazwischen Bereiche unbedeckten Substrates auftreten (Abb. 6.4a). Auf den Goldkontakten ist die Inselbildung noch stärker ausgeprägt. Es werden Kristallite mit bis zu 5,5 µm Durchmesser ausgebildet (Abb. 6.4b). Die Verwendung von Triton X-100 als Haftvermittler führt zu einer unzureichenden Schichtausbildung und einem verstärkten Inselwachstum des C_{60} . Im Hinblick auf die Herstellung geordneter Schichten ist diese Art der Substratbehandlung daher ungeeignet und wurde nicht weiter verfolgt.

6.1.2 TSTS als Haftvermittler für C_{60} -Schichten auf Glimmer

Als reaktiver Haftvermittler wurde 11-(3-Thienyl)-undecyltrichlorosilan, welches in der Arbeitsgruppe Adler an der TU Dresden hergestellt wurde, verwendet. Nach Appelhans *et al.* geht die Silangruppe chemische Bindungen mit dem Glimmer unter Bildung von Si–O–Si-Brücken ein [240]. Die Thienylgruppe auf der anderen Seite soll die C_{60} -Moleküle durch stärkere Wechselwirkungen an das Substrat binden. Die Löslichkeit von C_{60} in Methylthiophen ist etwa gleich groß wie die Löslichkeit in Toluol [241,242]. Die Glimmersubstrate (mit Goldkontakten) werden für eine Stunde in die 0,1%ige (Vol./Vol.) TSTS/Bicyclohexyllösung getaucht und anschließend unter Argon

getrocknet. Die beschichteten Substrate wurden analog der Behandlung mit Triton X-100 für 2 Stunden bei 80 °C und einem Druck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar ausgeheizt, um die Entstehung chemischer Bindungen zwischen Substrat und Haftvermittler zu begünstigen. Anschließend wurde bei gleichbleibender Substrattemperatur C_{60} aufgedampft und die erhaltenen Schichten rasterkraftmikroskopisch untersucht. In Abbildung 6.5 sind die AFM-Bilder der C_{60} -Schichten auf Glimmer und auf den Goldkontakten dargestellt.

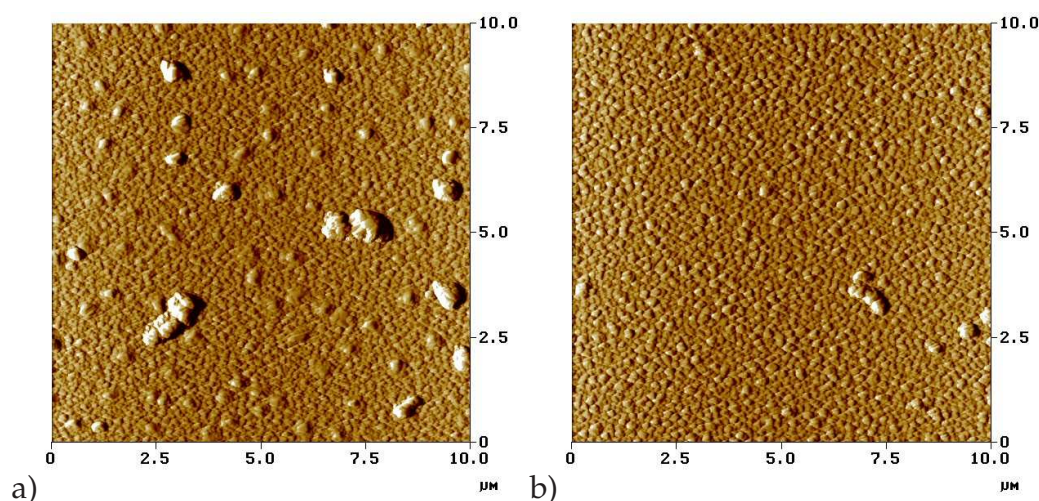


Abbildung 6.5: AFM-Aufnahmen von 200 nm dicken C_{60} -Schichten nach der Bedampfung bei $T_S = 80$ °C auf TUTS-behandelten Glimmersubstraten mit 50 nm dicken Goldkontakten: a) C_{60} auf TUTS/Glimmer und b) C_{60} auf TUTS/Goldkontakt.

Wie in Abbildung 6.5a) zu erkennen, zeigen die C_{60} -Schichten auf TUTS-behandeltem Glimmer eine ähnliche Topologie wie die auf unbehandelten Substraten erhaltenen Schichten (Abb. 6.3). Es werden Kristallite mit einer lateralen Ausdehnung von 150 nm bis 400 nm erhalten. Daneben sind größere Unebenheiten mit einer Ausdehnung bis zu 1 µm Durchmesser und bis zu 150 nm Höhe sichtbar. Dabei kann es sich um die Aggregation (mehr als eine Monolage) des verwendeten TUTS handeln. Auf den Goldkontakten (Abbildung 6.5) sind diese Unebenheiten nicht so stark ausgeprägt. Die C_{60} -Kristallite erreichen auf den Goldkontakten eine laterale Ausdehnung von 200 nm bis 400 nm.

Die so erhaltenen Fullerschichten wurden nach der Bedampfung elektrochemisch nanostrukturiert, um die Wirksamkeit von TUTS als Haftvermittler zu erproben. Die Schichten wurden dazu in $BMIMCF_3SO_3$ mit und ohne Lithiumzugabe reduziert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.6 im Vergleich zur Reduktion einer C_{60} -Schicht auf unbehandeltem Glimmer dargestellt und in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Das Peakpotential des ersten kathodischen Ladungstransfers der Fullerschicht auf Glimmer ohne TUTS ist um 0,28 V gegenüber den Ergebnissen auf HOPG (Tabelle 5.2, S. 55) zu höheren Potentialen verschoben. Das hat zwei Ursachen: Erstens ist die Schichtdicke mit 200 nm etwas geringer als auf HOPG (250 nm), wodurch eine posi-

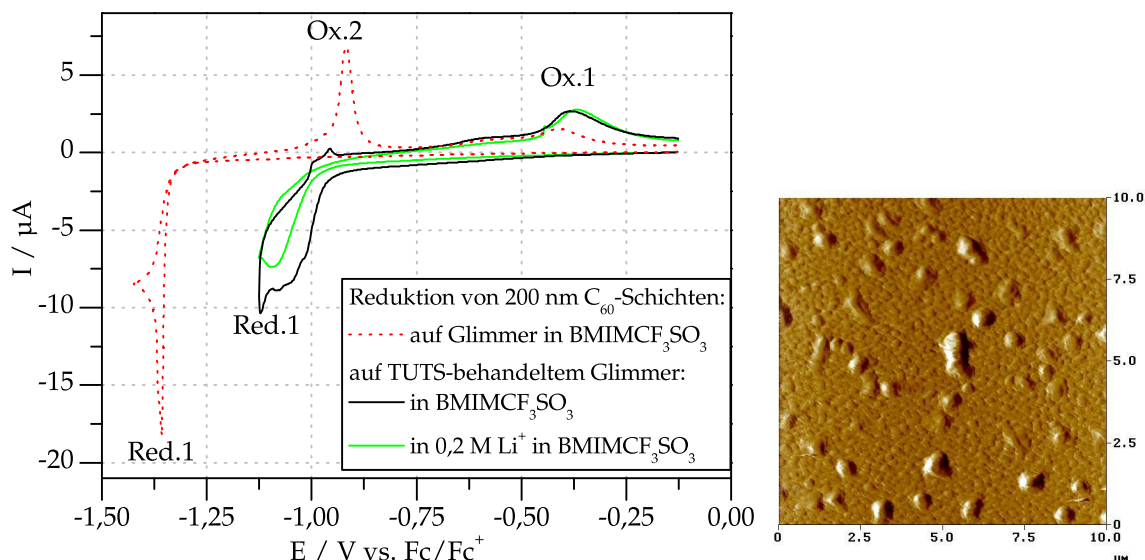


Abbildung 6.6: Links: Zyklische Voltammetrie von 200 nm dicken C_{60} -Schichten auf TUTS-behandeltem Glimmer mit Goldkontakten in $BMIMCF_3SO_3$ und 0,2 M Li^+ in $BMIMCF_3SO_3$ im Vergleich zur Reduktion einer C_{60} -Schicht ohne TUTS auf Glimmer. Die Schichten wurden bei $T_S = 80^\circ C$ aufgedampft. Rechts: AFM-Aufnahme einer 200 nm dicken C_{60} -Schicht auf TUTS-behandeltem Glimmer nach der elektrochemischen Nanostrukturierung in $BMIMCF_3SO_3$ unter Li^+ -Zugabe.

Tabelle 6.1: Übersicht der Ergebnisse der zyklolvoltammetrischen Reduktion von 200 nm dicken C_{60} -Schichten auf TUTS-behandeltem Glimmer in $BMIMCF_3SO_3$.

Schicht/ Elektrolyt	Reduktion 1 E_p/V vs. Fc/Fc^+ / $i_p/\mu A$	Oxidation 2 E_p/V vs. Fc/Fc^+ / $i_p/\mu A$	Oxidation 1 E_p/V vs. Fc/Fc^+ / $i_p/\mu A$
C_{60} / $BMIMCF_3SO_3$	-1,36 -14,5	-0,92 6,8	-0,41 1,54
C_{60} /TUTS/ $BMIMCF_3SO_3$	-1,08 -8,88	-0,96 -	-0,38 2,7
C_{60} /TUTS/ Li^+ / $BMIMCF_3SO_3$	-1,09 -7,4	- -	-0,37 2,8

tive Peakpotentialverschiebung stattfindet. Zweitens sind die Schichten weniger kompakt, da sie bei niedrigerer Substrattemperatur aufgedampft wurden und somit eine größere Angriffsfläche an den Korngrenzen vorhanden ist. Dadurch ist die elektrochemische Reduktion der C_{60} -Schicht weniger kinetisch gehemmt. Es treten zwei Reoxidationspeaks bei -0,92 V und -0,41 V vs. Fc/Fc^+ auf, die elektrochemische Reaktion verläuft wie in Kapitel 5 beschrieben.

Bei Reduktion der C_{60} -Schichten auf Glimmer mit TUTS als Haftvermittler sowohl in

BMIMCF₃SO₃ als Elektrolyt bzw. in Anwesenheit von Lithiumionen findet die Reduktion 1 bei deutlich geringer kathodischen Potentialen statt, das Peakpotential liegt bei -1,08 V bzw. -1,09 V vs. Fc/Fc⁺. Dies widerspricht der isolierenden Wirkung der Alkylkette des Haftvermittlers. Offensichtlich wird jedoch die Kompaktheit der Schicht durch die TUTS-Agglomerate gestört, sodass die kinetische Hemmung der Ladungstransferreaktion weniger stark ist. Außerdem wird durch die stärkere Bindung der Fullerene an die Substratoberfläche mit Hilfe der TUTS-Moleküle eine stärkere Wechselwirkung erreicht, sodass die Ladungsinjektion in die Schicht leichter vonstatten geht. Durch das deutlich positivere Reduktionspotential ist die Reoxidation 2 kaum sichtbar, bei Reduktion unter Lithiumzugabe zur ionischen Flüssigkeit ist sie nicht mehr vorhanden (Abb. 6.6). Die Reoxidation des C₆₀ findet bei nahezu identischen Peakpotentialen wie ohne TUTS-Schicht statt.

Die Fullerenschichten wurden nach der elektrochemischen Reduktion rasterkraftmikroskopisch untersucht. In Abbildung 6.6 (rechts) ist die AFM-Aufnahme einer C₆₀-Schicht auf TUTS-behandeltem Glimmer nach der Reduktion in BMIMCF₃SO₃ unter Li⁺-Zugabe zur ionischen Flüssigkeit dargestellt. Die gewünschte Wirkung der TUTS-Schicht ist vorhanden, die Haftung der C₆₀-Schicht ist ausreichend. Die Nanostrukturierung der C₆₀-Schicht erfolgt wie bei Fullerenschichten auf HOPG (siehe Kapitel 5). Die TUTS-Agglomerate bleiben auch nach den elektrochemischen Versuchen erhalten, dazwischen sind jedoch deutlich die Fullerencuster erkennbar. Für den Einsatz von nanostrukturierten Fullerenschichten als aktiver Halbleiter in Feldeffekt-Transistoren ist die Verwendung von TUTS als Haftvermittler daher sinnvoll.

6.2 C₆₀-Feldeffekt-Transistoren auf Glimmersubstraten

Die C₆₀-Feldeffekt-Transistoren auf Glimmer wurden in einer Top-Gate-Struktur hergestellt. Ein Schema des Schichtaufbaus ist in Abbildung 6.7 dargestellt.

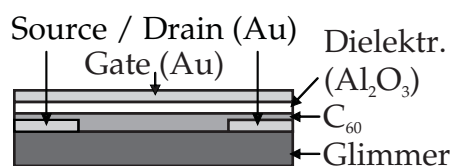


Abbildung 6.7: Schema des Aufbaus der C₆₀-Feldeffekt-Transistoren auf Glimmer.

Zunächst wurden C₆₀-Transistorstrukturen auf Glimmer mit variierender Source- bzw. Drain-Kontakt-Schichtdicke von 50 - 200 nm und einer Variation der C₆₀-Schichtstärke von 50 - 150 nm hergestellt. Das Aluminiumoxid als Dielektrikum wurde mit einer Stärke von 50 nm aufgesputtert. Die so erhaltenen FET-Strukturen zeigten Kurzschlüsse. Daher wurde die Topographie der Transistoren mittels AFM untersucht. In Abbildung 6.8 sind sowohl der Bereich der Source/Drain-Elektroden als auch der Bereich des Transistorkanals eines solchen Feldeffekt-Transistors dargestellt. Im Bereich der Source/Drain-Kontakte treten Dickenunterschiede von bis zu 70 nm auf. Da die Al₂O₃-Schichtdicke mit 50 nm niedriger als dieser Wert ist, kann hierin eine entscheidende

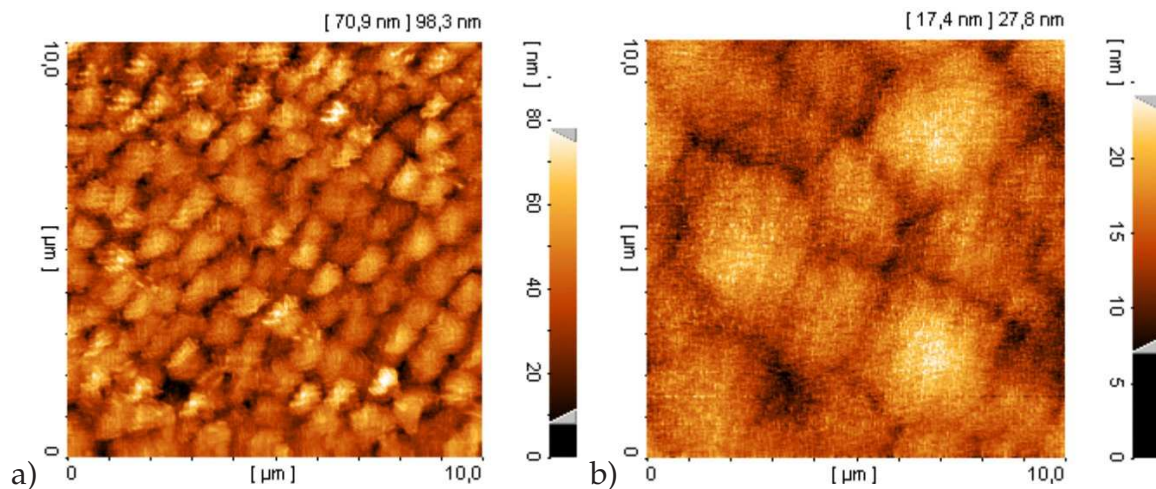


Abbildung 6.8: Rasterkraftmikroskopische Aufnahme eines C_{60} -Transistors auf Glimmersubstrat. a) Im Bereich der Source- bzw. Drainelektroden mit folgendem Schichtaufbau (von oben nach unten): Gateelektrode (300 nm Au/7 nm Cr), Isolator (50 nm Al_2O_3), Halbleiter (75 nm C_{60}), Source/Drain-Elektrode (50 nm Au/7 nm Cr), Glimmersubstrat. b) Im Bereich des Transistorkanals mit folgendem Schichtaufbau (von oben nach unten): Gateelektrode (300 nm Au/7 nm Cr), Isolator (50 nm Al_2O_3), Halbleiter (75 nm C_{60}), Glimmersubstrat).

Ursache der beobachteten Kurzschlüsse liegen. Im Bereich des Kanals werden Dickenunterschiede von bis zu 15 nm gefunden. Für die weiteren Untersuchungen wurde die Dicke des Dielektrikums daher auf 200 nm erhöht.

Ein weitere Ursache der Kurzschlüsse kann eine zu hohe Beweglichkeit von Gold in der Fullerschicht sein. Während des Bedampfungsvorganges kann Gold in die C_{60} -Schicht eindiffundieren und damit Leitungskanäle erzeugen. Um dies zu vermeiden, wurden zwei Strategien verfolgt: 1.) Die Source/Drain-Kontakte wurden erst nach dem C_{60} aufgedampft und somit eine Bottom-Kontakt- anstatt einer Top-Kontakt-Struktur erzeugt. Dadurch konnte C_{60} bei seiner optimalen Substrattemperatur von 160 °C aufgedampft werden, während die Goldbedampfung ohne Substratheizung stattfand. 2.) Die Goldkontakte wurden wie bisher auf das Glimmersubstrat aufgedampft. Um eine Eindiffusion des Goldes in die Fullerschicht zu vermeiden, wurde das C_{60} bei niedrigeren Substrattemperaturen (ohne Heizung, d.h. ca. 50 °C) aufgedampft.

Die Bedampfung mit C_{60} ohne Substratheizung (Variante 2) führte zum Erfolg. In Abbildung 6.9 ist die Ausgangs-Kennlinie eines C_{60} -Feldeffekt-Transistors mit 50 μm Kanallänge in Top-Kontakt-Struktur (siehe Abb. 6.7) abgebildet. Die Source/Drain-Kontakte (50 nm Au/ 6 nm Cr) wurden vor der C_{60} -Schicht auf das Glimmersubstrat aufgedampft, anschließend C_{60} ohne Verwendung der Substratheizung. Darauf wurde eine 200 nm Schicht Aluminiumoxid aufgesputtert und die Gate-Elektrode (300 nm Au/ 6 nm Cr) aufgedampft. Die so erhaltenen Transistoren zeigen keine Abhängigkeit von der Gatespannung, d.h. der Feldeffekt tritt nicht auf. Dies ist in Abbildung 6.9 deutlich zu erkennen. Dafür kann es mehrere Ursachen geben:

1. Für die Aufbringung der einzelnen Schichten muss das Substrat in verschiedene Bedampfungsanlagen eingebracht werden. Beim Transfer von Anlage zu Anlage kommt es, wenn auch kurzzeitig, zum Kontakt mit Luft. Dies kann zu einer starken Verringerung der Leitfähigkeit führen [41], da adsorbierter Sauerstoff tiefe Fallen-zustände erzeugt und den Ladungstransport unterdrückt [243–245]. Daher müssen die C₆₀-Feldeffekt-Transistoren entweder ausgeheizt [27, 42] oder *in situ* während der Bedampfung mit C₆₀ ohne Unterbrechung des Vakuums charakterisiert werden.
2. Die hergestellten Strukturen sind mit 50 oder 100 µm Kanallänge und mehreren Millimeter Kanalbreite sehr großflächig. Die verwendeten Schichten müssen also über einen großen Bereich möglichst defektfrei sein. Da nicht unter Reinraumbedingungen gearbeitet werden konnte, erhöht sich die Wahrscheinlichkeit von Fehlstellen beträchtlich und führt zu einem unerwünschten Stromfluss, der die Eigenschaften des C₆₀ überlagert. Eine Verkleinerung der Strukturen ist daher sinnvoll.

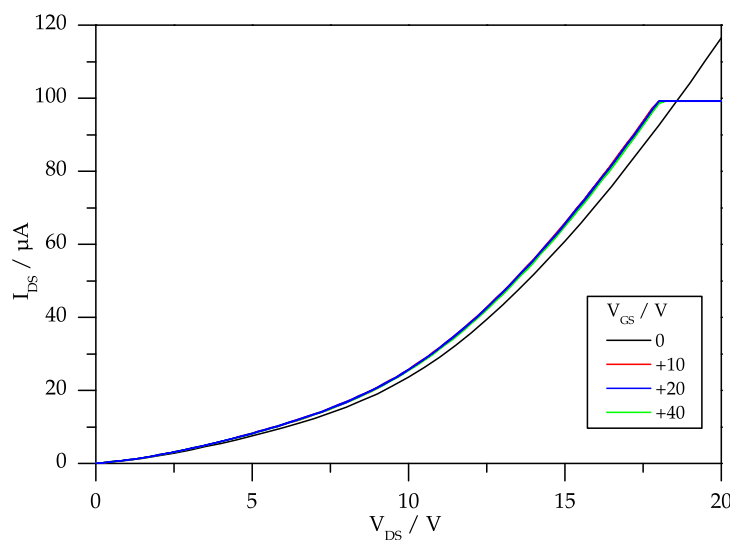


Abbildung 6.9: Ausgangskennlinien einer C₆₀-Feldeffekt-Transistorstruktur auf Glimmer mit 50 µm Kanallänge und 200 nm Aluminiumoxid als Isolator. Der Strom war bis auf die Messung bei V_{GS} = 0 V auf 100 µA begrenzt. Die Strukturen wurden unter N₂-Schutzgasatmosphäre charakterisiert, kamen jedoch während des Transfers mit Luft in Kontakt.

6.2.1 C₆₀-Feldeffekt-Transistoren auf Glimmer mit nanostrukturierten Fullerenschichten

Ein erster Schritt zur Verbesserung der Transporteigenschaften ist die Stabilisierung der Fullerenschicht des Transistors durch elektrochemische Nanostrukturierung. Dazu wurde eine Transistorstruktur nach Abbildung 6.7 hergestellt. Vor dem Aufdampfen der C₆₀-Schicht wurde das Substrat mit TUTS zur Erhöhung der Haftung des Fullerfilms beschichtet (siehe Abschnitt 6.1). Die Fullerenschicht wurde bei T_S = 80 °C aufgedampft. Die Source/Drain-Kontakte wurden anschließend als Kontakt zur Fullerenschicht verwendet und diese als Arbeitselektrode zur Reduktion in ionischer Flüssigkeit (BMIMCF₃SO₃) eingesetzt. Der Strom-Potentialverlauf der Reduktion ist in Abbildung 6.10 dargestellt. Die Reduktion setzt bei stärker kathodischem Potential als bei

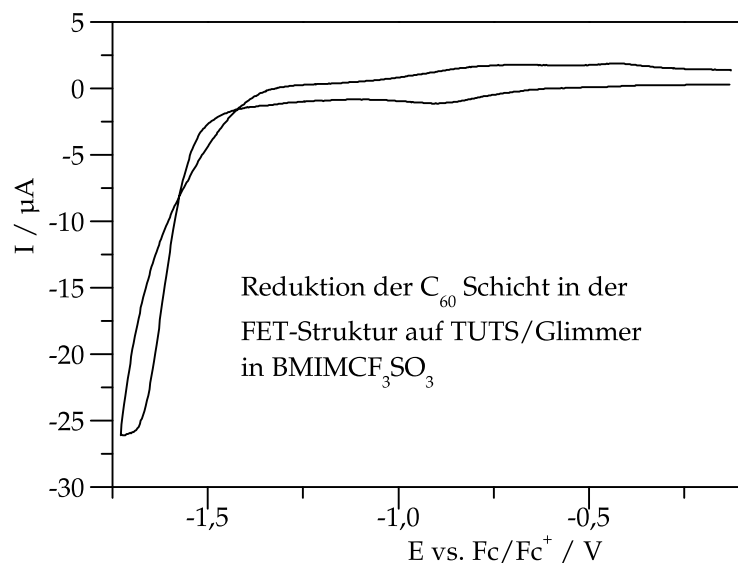


Abbildung 6.10: Strom-Potentialverlauf der elektrochemischen Reduktion einer 100 nm dicken C_{60} -Schicht auf TUTS-behandeltem Glimmer (FET-Struktur) in $BMIMCF_3SO_3$ bei einem Potentialvorschub von 2 mV/s.

den elektrochemischen Versuchen mit Glimmersubstraten ein, startet wie auf HOPG bei ca. -1,3 V vs. Fc/Fc^+ und läuft auch noch nach Umkehr der Vorschubrichtung weiter.

Nach der elektrochemischen Nanostrukturierung wurde auf die Schicht (wie bei den Transistoren mit unumgesetztem C_{60}) 200 nm Al_2O_3 als Dielektrikum aufgesputtert und abschließend die Gateelektrode (Au/Cr) aufgedampft. Die so erhaltenen Transistoren wurden unter N_2 -Atmosphäre charakterisiert. Die Ausgangs- und Transferkennlinien der FETs mit nanostrukturierten Fullerenschichten sind in Abbildung 6.11 dargestellt. Tabelle 6.2 gibt eine Übersicht über die wichtigsten Kenndaten des Feldeffekt-Transistors. Im Gegensatz zu den Transistoren mit nicht umgesetztem C_{60} zeigen die

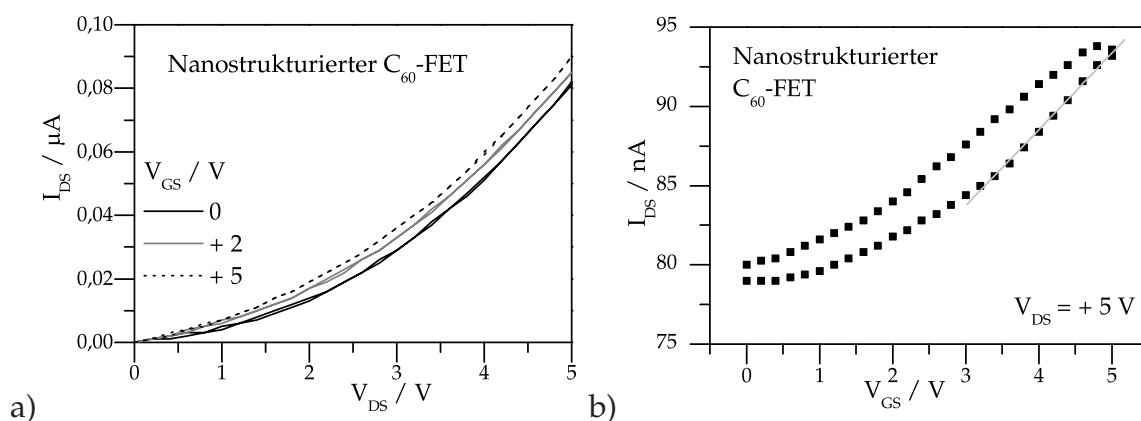


Abbildung 6.11: a) Ausgangs- und b) Transferkennlinien eines C_{60} -Feldeffekt-Transistors auf Glimmersubstraten mit 100 nm dicker C_{60} -Schicht als aktives Halbleitermaterial; elektrochemisch nanostrukturiert in $BMIMCF_3SO_3$. Die Strukturen wurden unter N_2 -Schutzgasatmosphäre charakterisiert, kamen jedoch während des Transfers mit Luft in Kontakt.

Tabelle 6.2: Übersicht der Ergebnisse des C₆₀-Feldeffekt-Transistors mit nanostrukturierter Fullerenschicht auf Glimmer mit TUTS als Haftvermittler.

Eigenschaft	Symbol	Wert
Kanallänge	L	100 μm
Kanalbreite	W	3,5 mm
Kanallängenverhältnis	W/L	35
Oxiddicke (Al ₂ O ₃)	d_{ox}	200 nm
C ₆₀ -Schichtdicke	$d_{C_{60}}$	100 nm
Ladungsträgerbeweglichkeit	μ	$7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$
Schwellschpannung	V_{th}	-17 V

Strukturen mit elektrochemisch nanostrukturierten Schichten eine Abhängigkeit des Drainstromes von der Gatespannung. Sowohl Ausgangs- als auch Transferkennlinien können im aktiven Bereich des Transistors aufgenommen werden und sind in Abbildung 6.11 dargestellt. Wie an der Transferkennlinie (Abb. 6.11b) zu erkennen, zeigen die Transistoren eine Hysterese mit zu- bzw. abnehmender Gatespannung. Aus dem Anstieg der Transferkennlinie (durchgezogene Linie in Abb. 6.11b) lassen sich nach Gleichung (2.3) die Ladungsträgerbeweglichkeit und die Schwellspannung berechnen. Für die Berechnung der Isolatorkapazität nach Gleichung (2.5) wird für das Al₂O₃ eine Dielektrizitätskonstante von $\epsilon_{ox} = 9$ [246] verwendet. Für die Beweglichkeit ergibt sich ein Wert von $\mu = 7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Dieser Wert liegt deutlich unter den Werten anderer Arbeitsgruppen (siehe Abschnitt 2.6.2). Außerdem sind diese Transistoren bei höheren Spannungen nicht stabil und zeigen Kurzschlüsse.

Die Nanostrukturierung der Fullerenschichten bewirkt eine Verbesserung der Funktionsfähigkeit der hergestellten Transistorstrukturen. Die erhaltenen Ergebnisse für die Ladungsträgerbeweglichkeit sind im Vergleich zu den Literaturwerten [27, 39, 41, 174] jedoch unbefriedigend. Die bereits in Abschnitt 6.2 dargestellten Ursachen für die unzureichende Funktionsfähigkeit können nicht ausgeglichen werden. Daher sind folgende Schritte zur Verbesserung der Ladungstransportcharakteristik notwendig:

- *Miniaturisierung.* Die Anzahl der Störstellen im Kanal und der Leitungsbahnen im Isolator kann so gesenkt werden, da vor allem weniger Korngrenzen vorhanden sind. Mit der Schattenmaskentechnik ist eine weitere Verkleinerung der Kanalgeometrie jedoch nicht möglich und die Verwendung photolithographisch hergestellter Strukturen ist erforderlich.
- *Verbesserung der Halbleiter/Isolatorgrenzfläche.* Die gefundenen Schichtdickenabweichungen innerhalb des Transistorkanals betragen bis zu mehreren 10 nm. Der aktive Leitungskanal wird jedoch meist innerhalb von 2–3 Monolagen ausgebildet, was bei C₆₀ einer Dicke von 2–3 nm entspricht. Daher ist ein Wechsel auf eine Bottom-Gate-Struktur mit definierter Oxidoberfläche notwendig.

Beide Punkte lassen sich durch die Verwendung herkömmlicher Halbleitertechnik auf Siliziumbasis analog den Experimenten von Haddon [39] und der japanischer Arbeitsgruppen (siehe u.a. [27, 41]) realisieren. Daher werden für die weiteren Untersuchungen photolithographisch hergestellte Bottom-Gate-Transistorstrukturen auf Siliziumwafern mit SiO_2 als Gateoxid verwendet.

6.3 C_{60} -Feldeffekt-Transistoren auf Siliziumsubstraten

6.3.1 C_{60} -Feldeffekt-Transistoren auf Silizium mit 30 nm Gateoxid

Für die Herstellung der C_{60} -Feldeffekt-Transistoren auf Silizium wurden Wafer mit photolithographisch hergestellten Elektrodenstrukturen der Arbeitsgruppe Scheinert (Institut für Festkörperelektronik, Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik, TU Ilmenau) verwendet. Die C_{60} -Feldeffekt-Transistoren auf Silizium wurden in einer Bottom-Gate-Struktur hergestellt. Ein Schema des Schichtaufbaus ist in Abbildung 6.12 dargestellt. Die strukturierten Wafer wurden 24 Stunden bei 120 °C ausge-

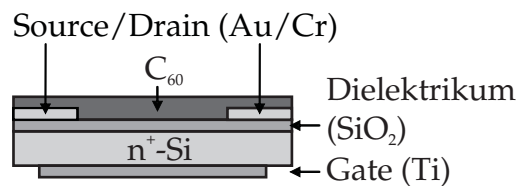


Abbildung 6.12: Schema des Aufbaus der C_{60} -Feldeffekt-Transistoren auf Silizium mit 30 nm Gateoxid.

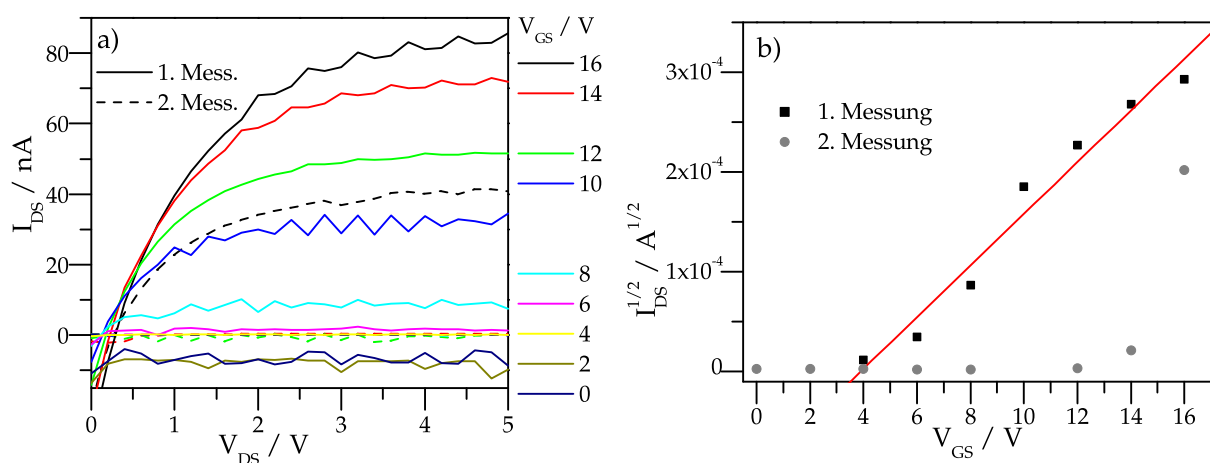
heizt und anschließend mit 50 nm C_{60} bei einer Substrattemperatur von $T_S = 80$ °C bedampft. Sie wurden mittels Vakuumtransportbox zur Messapparatur transportiert und unter Stickstoffspülung im Reinraum charakterisiert. Dabei kamen die Strukturen während des Einbringens in die Transportbox und dem Einsetzen in die Messapparatur mit Luftsauerstoff in Kontakt. Die Ausgangs- und Transferkennlinien des erhaltenen C_{60} -FETs sind in Abbildung 6.13 dargestellt und die Ergebnisse in Tabelle 6.3 zusammengefasst. Trotz der eingesetzten Mehrfingerstruktur und der damit erhaltenen großen Kanalbreite ($W/L = 2000$) fließen nur sehr geringe Ströme (im nA-Bereich) durch die Fullerenschicht (Abbildung 6.13a). Die gemessenen Ströme sind zeitlich veränderlich, von der ersten zur zweiten Messung halbiert sich der Stromfluss bei gleicher Gatespannung. Dabei handelt es sich nicht um einen reversiblen Vorgang, sondern die Degradation nimmt mit jeder Messung zu. Aufgrund der geringen Ströme liegt das On/Off-Verhältnis bei $0,6 \cdot 10^3$. Auch in den Transferkennlinien (Abb. 6.13b) ist die Veränderung zwischen erster und zweiter Messung deutlich zu erkennen. Bei Auswertung der ersten Messreihe nach Gleichung (2.4) ergibt sich eine Ladungsträgerbeweglichkeit von $\mu = 6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und eine Schwellspannung von rund 4 V.

Während die Schwellspannung von 4 V bei einer Oxiddicke von 30 nm durchaus mit Polymer-FETs verglichen werden kann [247], ist die erhaltene Ladungsträgerbeweglichkeit deutlich geringer als bei vergleichbaren Transistoraufbauten mit C_{60} [39]. Die verwendete Transistorstruktur ist bereits hinreichend untersucht worden [182]. Der

Tabelle 6.3: Übersicht der Ergebnisse der C₆₀-Feldeffekt-Transistoren auf Silizium mit 30 nm Gateoxiddicke.

Eigenschaft	Symbol	Wert
Kanallänge	L	40 μm
Kanallängenverhältnis	W/L	2000
Oxiddicke (SiO ₂)	d_{ox}	30 nm
C ₆₀ -Schichtdicke	$d_{C_{60}}$	50 nm
Ladungsträgerbeweglichkeit	μ	$6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$
Schwelspannung	V_{th}	4,1 V
On/Off-Verhältnis	I_{ON}/I_{OFF}	$0,6 \cdot 10^3$

Grund für die gezeigten Ergebnisse ist daher die starke Sauerstoffempfindlichkeit der Leitfähigkeit der Fullerenschicht. Dies wird auch dadurch verdeutlicht, dass sich die Ergebnisse mit zunehmender Messdauer weiter verschlechtern. Für eine Verbesserung des Verhaltens der C₆₀-Transistoren gibt es drei potentielle Möglichkeiten: 1.) Die *in situ* Charakterisierung der C₆₀-Feldeffekt-Transistoren ohne Unterbrechung des Vakuums, 2.) Das Ausheizen der C₆₀-Transistorstrukturen im Vakuum und anschließende Charakterisierung im Vakuum oder 3.) Die Passivierung der Schichtoberfläche durch Aufbringen einer sauerstoffundurchlässigen Schicht, wie beispielsweise Aluminiumoxid. Aufgrund der experimentellen Gegebenheiten kommen jedoch nur die ersten beiden Punkte in Betracht.

**Abbildung 6.13:** a) Ausgangs- und b) Transferkennlinien eines C₆₀-Feldeffekt-Transistors auf strukturierten Si-Substraten (TU Ilmenau) mit 50 nm C₆₀ als aktives Halbleitermaterial. Die Strukturen wurden unter N₂-Schutzatmosphäre charakterisiert, kamen jedoch während des Transfers mit Luftsauerstoff in Kontakt.

6.3.2 In situ Charakterisierung von C₆₀-Feldeffekt-Transistoren auf Siliziumsubstraten

Um den Einfluss des Sauerstoffs auf die Leitfähigkeit und die Ladungsträgerbeweglichkeit des C₆₀ zu minimieren, wurden Transistorstrukturen auf Siliziumsubstraten nach der Bedampfung ohne Unterbrechung des Vakuums charakterisiert. Dafür kamen strukturierte Siliziumwafer der AG Hilleringmann (Fachgebiet Sensorik, Fakultät für Elektrotechnik, Informatik und Mathematik, Universität Paderborn) zum Einsatz. Der Aufbau ist in Abbildung 6.14 schematisch dargestellt.

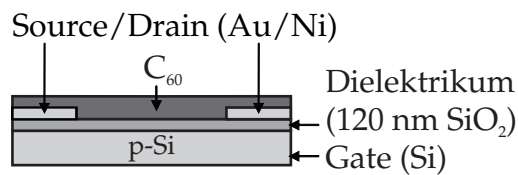


Abbildung 6.14: Schema des Aufbaus der C₆₀-Feldeffekt-Transistoren auf Silizium mit 120 nm SiO₂ als Gateoxid.

Die Transistorstrukturen wurden vor dem Einbau in die Bedampfungsanlage mittels Drahtbonden kontaktiert, 24 Stunden bei 120 °C ausgeheizt und anschließend bei T_S = 80 °C bedampft. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Transistoren im Vakuum charakterisiert. Die Ausgangs- und Transistorkennlinien sind in Abbildung 6.15 und 6.16a) dargestellt und die Ergebnisse in Tabelle 6.4 zusammengefasst.

Die C₆₀-Feldeffekt-Transistoren wurden bei geringerer Substrattemperatur (80 °C) als der optimalen Temperatur von T_S = 180 °C (siehe Abschnitt 3.3) hergestellt. Diese Absenkung ist notwendig, um einen Vergleich mit Transistoren unter Einsatz des Haftvermittlers TUTS zu ermöglichen, der bei höheren Temperaturen nicht stabil ist.

Die Ausgangskennlinien des C₆₀-Feldeffekt-Transistors in Abbildung 6.15 zeigen ein typisches n-leitendes Verhalten der Fullerenschicht. Aufgrund der größeren Schichtdi-

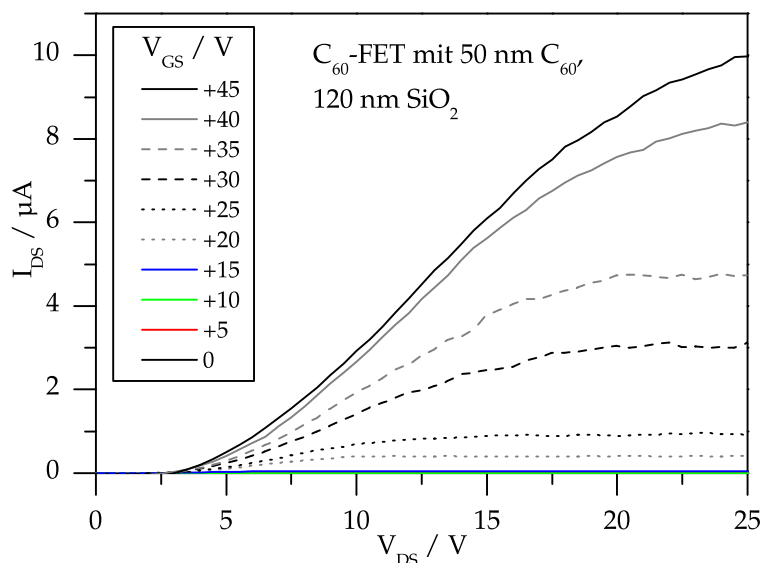


Abbildung 6.15: Ausgangskennlinien eines Feldeffekt-Transistors mit 50 nm dicker C₆₀-Schicht und 120 nm dickem Gateoxid (SiO₂). Die Strukturen wurden ohne Unterbrechung des Vakuums (1·10⁻⁶ mbar) bei Raumtemperatur charakterisiert. Die Messungen wurden bei konstanter Gatespannung mit steigender Source-Drain-Spannung durchgeführt.

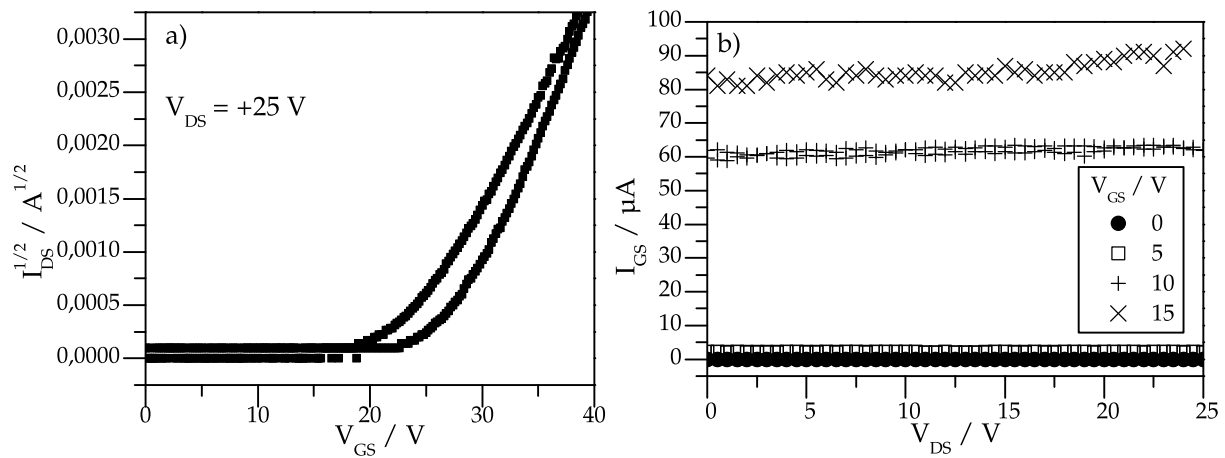


Abbildung 6.16: a) Transferkennlinie und b) Gate-Strom in Abhängigkeit der Drain-Source-Spannung bei unterschiedlichen Gatespannungen eines C₆₀-Feldeffekt-Transistors auf strukturierten Si-Substraten mit 50 nm dicker C₆₀-Schicht als aktives Halbleitermaterial und 120 nm Gateoxid (SiO₂). Die Strukturen wurden ohne Unterbrechung des Vakuums ($1 \cdot 10^{-6}$ mbar) bei Raumtemperatur charakterisiert.

cke des Gateoxids (120 nm) müssen für Vergleiche mit den Ergebnissen aus Abschnitt 6.3.1 höhere Gatespannungen angelegt werden, da der Drainstrom nach den Gleichungen (2.3), (2.4) und (2.5) indirekt proportional zur Gateoxidstärke ist. Im Vergleich zu den mit Luft in Kontakt gekommenen C₆₀-Transistoren sind die geflossenen Ströme bei geringerem W/L jedoch deutlich größer. Es zeigt sich eine Verschiebung des Kennlinienfeldes um ca. 3 V zu höheren Source-Drain-Spannungen. Das On/Off-Verhältnis liegt bei $2 \cdot 10^4$ (für $V_{GS} = 25 V$).

Die Transferkennlinie bei $V_{DS} = 25 V$ zeigt eine Hysterese zwischen steigender und fallender Gatespannung (Abb. 6.16a). Dies kann durch Ladungsträgerfallen in der Schicht oder an der SiO₂/C₆₀-Grenzfläche, Störstellen an der Grenzfläche oder der Migration von (ungewollten) Dotierstoffen in der Schicht verursacht werden [248–250]. Die Aus-

Tabelle 6.4: Übersicht der Ergebnisse der im Vakuum charakterisierten C₆₀-Feldeffekt-Transistoren auf Silizium.

Eigenschaft	Symbol	Wert
Kanallänge	L	10 μm
Kanallängenverhältnis	W/L	50
Oxidstärke (SiO ₂)	d_{ox}	120 nm
C ₆₀ -Schichtstärke	d_{C60}	50 nm
Ladungsträgerbeweglichkeit	μ	0,1 cm ² /Vs
Schwelspannung	V_{th}	22,6 V
On/Off-Verhältnis	I_{ON}/I_{OFF}	$2 \cdot 10^4$

wertung nach Gleichung (2.4) ergibt eine Ladungsträgerbeweglichkeit von $0,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und eine Schwellspannung von über 22 V. Die Ermittlung des inversen Subthresholdanstiegs war aufgrund der vorhandenen Leckströme nicht möglich. In Abbildung 6.16b) ist der Gate-Leckstrom in Abhängigkeit von der Drain-Source-Spannung bei verschiedenen Gatespannungen aufgetragen. Der Leckstrom durch die Isolatorschicht ist teilweise größer als der Arbeitsstrom des Transistors, wie der Vergleich mit den Ausgangskennlinien (Abb. 6.15) zeigt. Die Ursache hierfür liegt in einer unzureichenden Isolation durch die Oxidschicht im Kanalbereich, was vermutlich durch das Einätzen der Strukturen in thermisch aufoxidiertes SiO₂ verursacht wird.

C₆₀-Feldeffekt-Transistoren auf plasmabehandelten Siliziumsubstraten

Die nachfolgend verwendeten Siliziumsubstrate wurden vor der Bedampfung nochmals kurz mittels Sauerstoffplasma behandelt [251], um die Stabilität der Oxidschicht zu erhöhen. Anschließend wurde C₆₀ wie bei den Versuchen im vorangegangenen Abschnitt mit einer Schichtdicke von 50 nm aufgedampft. Die Ausgangs- und Transferkennlinien der erhaltenen C₆₀-FETs sind in Abbildung 6.17 und 6.18 dargestellt. Einen Überblick über die erhaltenen Kenndaten gibt Tabelle 6.5.

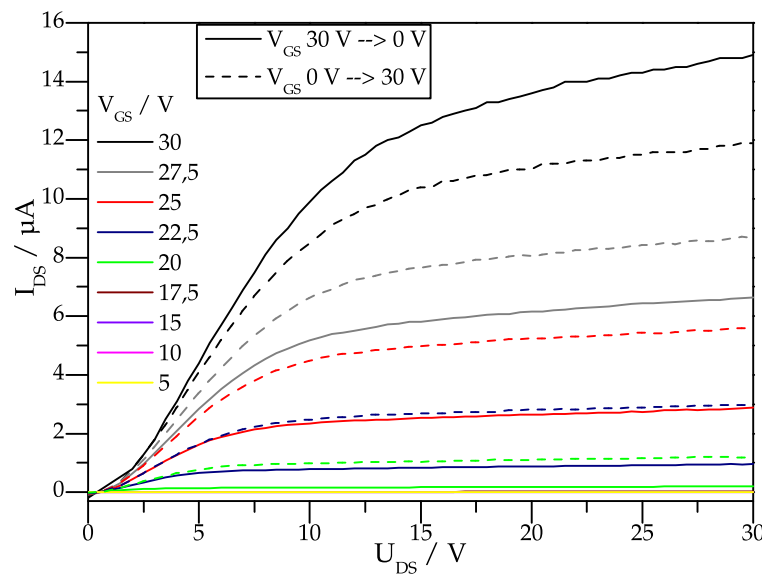


Abbildung 6.17: Ausgangskennlinien eines Feldeffekt-Transistors mit 50 nm dicker C₆₀-Schicht und 120 nm Gateoxid (SiO₂). Das Siliziumsubstrat wurde vor der Bedampfung im O₂-Plasma behandelt. Die Transistoren wurden ohne Unterbrechung des Vakuums ($1 \cdot 10^{-6}$ mbar) bei Raumtemperatur charakterisiert.

Die Ausgangskennlinien der Fullerentransistoren unterscheiden sich deutlich von den Kennlinien auf unbehandelten Siliziumsubstraten. Der Ladungstransport setzt bei geringeren Drainspannungen ein. Bei annähernd gleichem W/L -Verhältnis können erheblich höhere Arbeitsströme erreicht werden. Diese beiden Punkte und die deutlich geringeren Leckströme zeigen eine starke Verbesserung der Transistoreigenschaften und damit auch eine höhere Stabilität des Gateoxids an. Dadurch kann ein On/Off-Verhältnis von $I_{ON}/I_{OFF} > 10^5$ bei geringerer Gatespannung (+30 V gegenüber +45 V beim unbehandelten Substrat) erreicht werden. Beim Vergleich des Verhaltens bei abnehmender (Abb. 6.18, durchgezogene Messkurven) und zunehmender Gatespannung

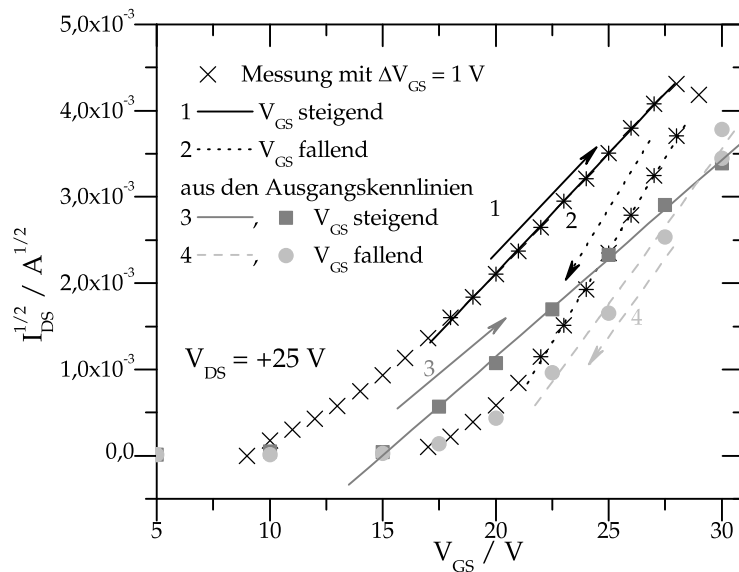


Abbildung 6.18: Transferkennlinien eines Feldeffekt-Transistors mit 50 nm dicker C₆₀-Schicht und 120 nm Gateoxid (SiO₂), die Hysterese ist deutlich sichtbar. Das Siliziumsubstrat wurde vor der Bedampfung im O₂-Plasma behandelt, die Transistoren ohne Unterbrechung des Vakuums ($1 \cdot 10^{-6}$ mbar) bei Raumtemperatur charakterisiert.

Tabelle 6.5: Übersicht der Ergebnisse der C₆₀-Feldeffekt-Transistoren auf O₂-plasmabehandelten Siliziumsubstraten.

Eigenschaft	Symbol	Wert
Kanallänge	L	5 μm
Kanallängenverhältnis	W/L	40
Oxiddicke (SiO ₂)	d_{ox}	120 nm
C ₆₀ -Schichtdicke	$d_{C_{60}}$	50 nm
Ladungsträgerbeweglichkeit	μ	$0,2 \pm 0,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
Schwelspannung	V_{th}	$16,7 \pm 3,6 \text{ V}$
On/Off-Verhältnis	I_{ON}/I_{OFF}	$1,5 \cdot 10^5$
inverser Subthreshold-Anstieg	S	$1,5 \pm 0,3 \text{ V/dec.}$

(Abb. 6.18, gestrichelte Messkurven) ist wiederum eine deutliche Hysterese erkennbar. Dies wird durch die Transferkennlinien (Abb. 6.18) bestätigt. Die vorhandenen Störstellen oder Ladungsträgerfallen werden durch die Plasmabehandlung nicht beseitigt. Die Hysterese scheint sich im Vergleich zu den Messungen im vorangegangenen Abschnitt zu verstärken. Es ist außerdem erkennbar, dass der maximale Arbeitsstrom bei gleicher Gatevorschubrichtung (Messung 1 und 3 bzw. 2 und 4, Abb. 6.18) bei wiederholter Messung abnimmt. Diese Degradation kann durch erneutes Ausheizen rückgängig gemacht werden. Auch ohne Ausheizen relaxieren die Fallenzustände über mehrere Stunden, sodass die ursprüngliche Charakteristik bei erneuter Messung (zum Beispiel am nächsten Tag) erhalten wird.

Die Auswertung der Transferkennlinien nach Gleichung (2.4) ergibt eine Ladungsträgerbeweglichkeit von $0,2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Dieser Wert ist in Anbetracht der Versuchsbedingungen (insbesondere des erreichbaren Vakuums) als sehr gut einzuschätzen [39, 41].

Größere Werte für C₆₀-Feldeffekt-Transistoren auf SiO₂ werden nur bei geringeren Drücken und höheren Substrattemperaturen [27] oder durch sehr langes Ausheizen bei erhöhten Temperaturen [252] erreicht. Die erhaltene Schwellspannung von ca. +17 V ist im Vergleich zu den unbehandelten Substraten (+22 V) niedriger, was auch an den Ausgangskennlinien (Abb. 6.17) zu erkennen ist.

Aufgrund der geringen Leckströme kann auch der Subschwellsbereich der C₆₀-Transistoren untersucht werden. Die Transferkennlinien bei kleinen Gatespannungen sind in Abbildung 6.19 dargestellt.

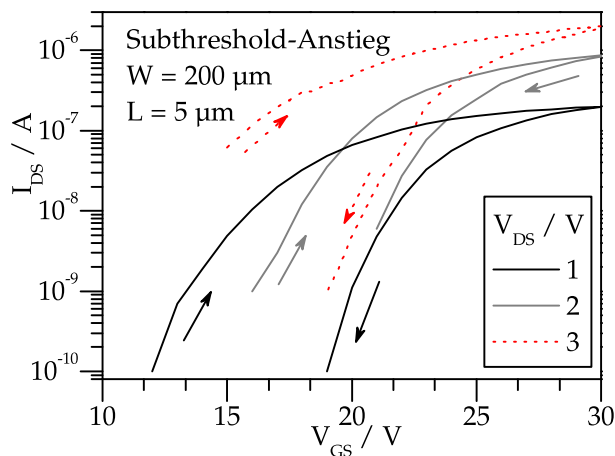


Abbildung 6.19: Transferkennlinien im Subschwellsbereich eines Feldeffekt-Transistors mit 50 nm C₆₀-Schichtdicke auf O₂-plasmabehandeltem Substrat. Die Strukturen wurden ohne Unterbrechung des Vakuums ($1 \cdot 10^{-6}$ mbar) bei Raumtemperatur charakterisiert.

Auch in Abbildung 6.19 zeigt sich wieder eine starke Hysterese. Im Mittel ergibt sich nach Gl. (2.9) ein inverser Subthreshold-Anstieg von $S = 1,5$ V/dec. Dies Wert ist weit vom theoretischen Wert von 60 mV entfernt, ist aber vergleichbar mit den Ergebnissen anderer organischer Feldeffekt-Transistoren [247].

Da die Funktionsfähigkeit der Feldeffekt-Transistoren auf O₂-plasmabehandelten Siliziumsubstraten in Bottom-Gate/Bottom-Kontakt-Struktur mit reinem C₆₀ nachgewiesen wurde, werden die C₆₀-Schichten im nächsten Schritt elektrochemisch nanostrukturiert.

6.3.3 Feldeffekt-Transistoren mit nanostrukturierten C₆₀-Schichten auf Siliziumsubstraten

Um eine ausreichende Haftung der Fullerschichten auf den Silizium-Transistorstrukturen während der elektrochemischen Reduktion zu gewährleisten, wird wie auf Glimer TUTS als Haftvermittler eingesetzt. Die Siliziumwafer wurden mittels Sauerstoffplasma behandelt, anschließend mit TUTS bei oben genannten Bedingungen beschichtet und im Vakuum mit C₆₀ bei $T_S = 80$ °C bedampft. Die so erhaltenen Transistorstrukturen wurden im Vakuum charakterisiert. Die Ausgangskennlinien der C₆₀-FETs mit und ohne Haftvermittler sind in Abbildung 6.20a) dargestellt.

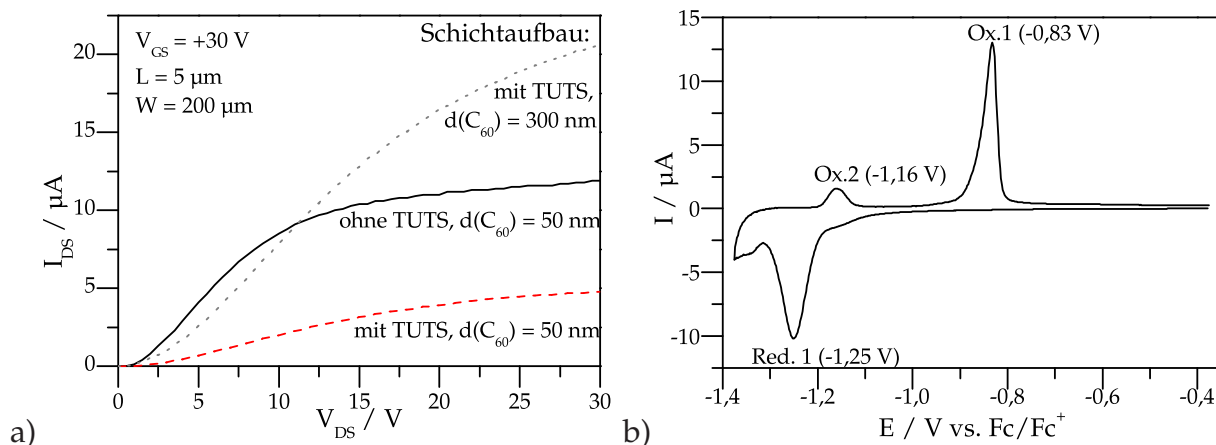


Abbildung 6.20: a) Vergleich der Ausgangskennlinien von C₆₀-Feldeffekt-Transistoren mit und ohne Verwendung des Haftvermittlers TUTS. Die Strukturen wurden ohne Unterbrechung des Vakuums ($1 \cdot 10^{-6}$ mbar) bei Raumtemperatur charakterisiert. b) Strom-Potentialverlauf der elektrochemischen Reduktion einer 300 nm dicken C₆₀-Schicht auf Silizium in 0,1 M LiTf₂N in EMMIMTF₂N.

Der Vergleich der Ausgangskennlinien mit (Abb. 6.20a), gestrichelte Linie) und ohne TUTS-Behandlung (Abb. 6.20a), durchgezogene Linie) zeigt, dass bei gleicher C₆₀-Schichtdicke von 50 nm der Arbeitsstrom etwa halbiert wird. Der Sättigungsbereich wird erst bei deutlich höheren Drain-Spannungen erreicht. Für die elektrochemische Nanostrukturierung ist die Verwendung dickerer Schichten sinnvoll, um messbare Ströme zu erhalten. Daher ist ebenfalls die Ausgangskennlinie einer 300 nm dicken C₆₀-Schicht auf TUTS abgebildet (Abb. 6.20a), gepunktete Linie). Es fließt ein größerer Drainstrom und bei den angelegten Arbeits- und Steuerspannungen wird keine Sättigung erreicht. Beides zeigt, dass in diesem Fall die Verarmungslänge l_{dep} geringer als die Schichtdicke $d_{C_{60}}$ ist [253], sodass ein zusätzlicher ohmscher Strom außerhalb der Verarmungszone fließt.

Die C₆₀-Schichten auf den TUTS-behandelten Siliziumsubstraten wurden nach der Charakterisierung des Ladungsträgertransports in ionischen Flüssigkeiten unter Schutzgasatmosphäre (N₂) elektrochemisch reduziert. Dazu wurden die Source- und Drain-Kontakte auf dem Siliziumwafer als Elektrodenkontakte für die Fullerschicht genutzt und als Arbeitselektrode verwendet. Die elektrochemische Nanostrukturierung einer 300 nm dicken Fullerschicht in EMMIMTF₂N unter Lithiumzugabe (0,1 M LiTf₂N) ist in Abbildung 6.20b) dargestellt.

Die Reduktion findet bei einem Peakpotential von $E_{pc}(1) = -1,25$ V vs. Fc/Fc⁺ statt. Es treten zwei anodische Ladungstransfers bei $E_{pa}(2) = -1,16$ V und $E_{pa}(1) = -0,83$ V vs. Fc/Fc⁺ auf. Das Verhältnis der übertragenen Ladungen beträgt $Q_a/Q_c = 0,60$. Im Vergleich zur Reduktion von C₆₀-Schichten auf HOPG in EMMIMTF₂N ist der Ladungstransfer um 0,34 V zu höheren Potentialen verschoben. Die Schicht auf TUTS/Silizium verhält sich damit ähnlich der Schicht auf TUTS/Glimmer. Die geringere kinetische Hemmung liegt in der Verringerung der Kristallitgröße begründet, die Schicht ist we-

niger kompakt und es liegen mehr Korngrenzen vor. Die Reduktion beginnt an diesen Fehlstellen und setzt sich dann durch die gesamte Schicht fort. Die Reoxidation findet bei nahezu gleichem Potential wie bei den Schichten auf HOPG statt (-0,83 V bzw. -0,89 V vs. Fc/Fc⁺). Da es sich um die Abscheidung von C₆₀ aus der Lösung handelt, ist das Peakpotential weniger abhängig vom Schichtaufbau.

Nach der elektrochemischen Reduktion wurden die C₆₀-Schichten zunächst unter N₂-Atmosphäre getrocknet und anschließend in die Hochvakuum-Bedampfungsapparatur eingebracht. Sie wurden bei einer Temperatur von 40 °C und einem Druck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar für 12 Stunden ausgeheizt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurden die Transistoren mit nanostrukturierten Fullerschichten im Vakuum charakterisiert. Die Ausgangs- und Transferkennlinien sind in Abbildung 6.21 dargestellt und die Ergebnisse in Tabelle 6.6 zusammengefasst.

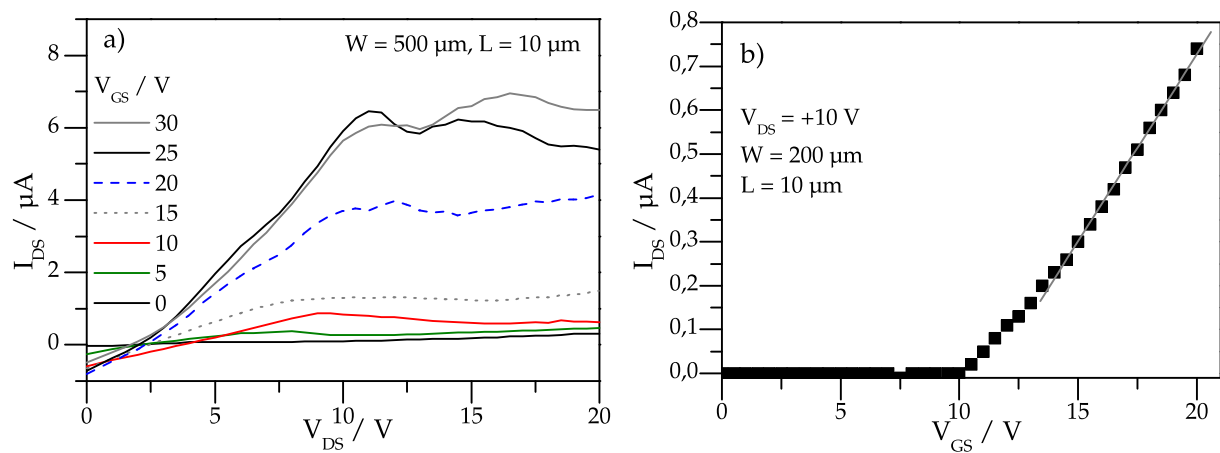


Abbildung 6.21: a) Ausgangskennlinien und b) Transferkennlinie eines Feldeffekt-Transistors mit elektrochemisch nanostrukturierter C₆₀-Schicht (300 nm). Die nanostrukturierten Schichten wurden im Vakuum ($1 \cdot 10^{-6}$ mbar) bei 40 °C für 12 Stunden ausgeheizt und im Vakuum charakterisiert.

Tabelle 6.6: Übersicht der Ergebnisse der Feldeffekt-Transistoren mit elektrochemisch nanostrukturierter C₆₀-Schicht.

Eigenschaft	Symbol	Wert
Kanallänge	L	10 μm
Kanallängenverhältnis	W/L	20
Oxiddicke (SiO ₂)	d_{ox}	120 nm
C ₆₀ -Schichtdicke	$d_{C_{60}}$	300 nm
Ladungsträgerbeweglichkeit	μ	$1,5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$
Schwellspannung	V_{th}	6,5 V
On/Off-Verhältnis	I_{ON}/I_{OFF}	60

Die Eigenschaften der nanostrukturierten C_{60} -FETs unterscheiden sich deutlich von denen unbehandelter Fullerschichten. In den Ausgangskennlinien ist trotz der höheren Schichtdicke ein Sättigungsbereich erkennbar, der Drainstrom ist gegenüber der unbehandelten Schicht um zwei Drittel niedriger. Das On/Off-Verhältnis liegt lediglich bei 60, auch im ausgeschalteten Zustand ist ein nicht unerheblicher Drainstrom messbar. Da die FETs in Bottom-Kontakt-Struktur hergestellt sind, zeigt sich hier der Einfluss der Strukturierung auf die gesamte Schicht. Die Schwellspannung sinkt deutlich auf 6,5 V, die Anzahl an Ladungsträgerfallen in der Schicht beziehungsweise an der C_{60}/SiO_2 -Grenzfläche wird durch die Nanostrukturierung verringert.

Trotz dieser Verbesserung gegenüber unumgesetztem C_{60} kann die Ladungsträgerbeweglichkeit nicht erhöht werden und sinkt auf einen Wert von $\mu = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Das ist rund ein Zehntel des Ausgangswertes. Als Grund für eine geringe Ladungsträgerbeweglichkeit wird in der Literatur unter anderem eine hohe Anzahl an Korngrenzen im Kanal aufgeführt [39]. In Abbildung 6.22 ist eine C_{60} -Schicht im Transistorkanal auf Silizium nach der Bedampfung bei $T_S = 80^\circ\text{C}$ im Vergleich zu einer in $BMIMBF_4$ nanostrukturierten C_{60} -Schicht dargestellt. Aufgrund der geringen Substrat-

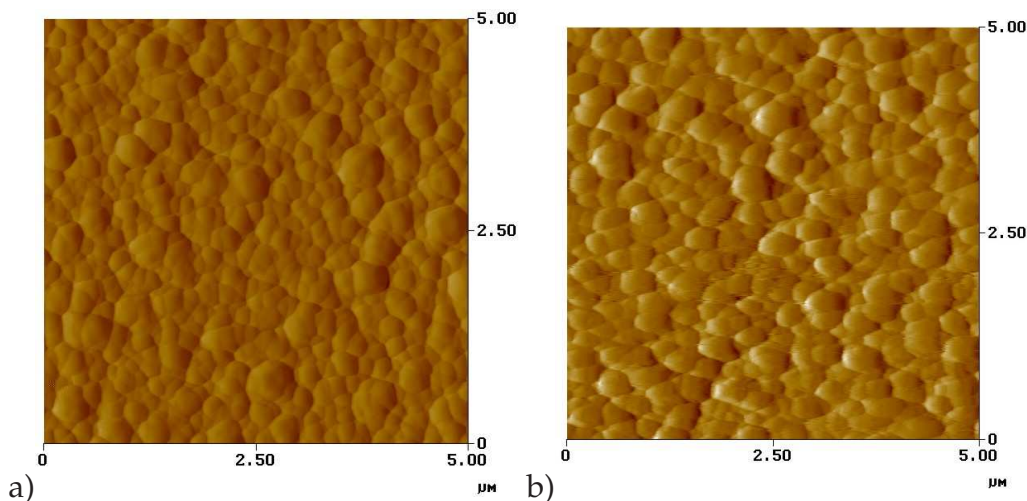


Abbildung 6.22: Rasterkraftmikroskopischer Vergleich der Schichttopographie a) einer C_{60} -Schicht auf Siliziumsubstrat, bei $T_S = 80^\circ\text{C}$ aufgedampft (im Bereich des Transistorkanals) und b) einer elektrochemisch in $BMIMBF_4$ nanostrukturierten C_{60} -Schicht.

temperatur sinkt die Korngröße von C_{60} auf Silizium deutlich, sodass sie in etwa der Clustergröße nach der elektrochemischen Nanostrukturierung entspricht. Allerdings kann diese Aussage nur für die Oberfläche der Schicht getroffen werden, da es sich bei den gebildeten Clustern um aus der Lösung abgeschiedenes C_{60} handelt. Für die Ausbildung des Transistorkanals ist jedoch die C_{60}/Oxid -Grenzfläche entscheidend, da für die Messungen Bottom-Kontakt-Strukturen verwendet wurden. Wie in Kapitel 5.6 dargestellt, reagiert ein Teil der C_{60} -Moleküle mit der ionischen Flüssigkeit. Die Derivatisierung des C_{60} wirkt sich offenbar negativ auf die Ladungsträgerbeweglichkeit aus. Wie bei den C_{60} -Feldeffekt-Transistoren auf Glimmer bewirkt die elektrochemische Nanostrukturierung eine Stabilisierung der Fullerschicht. Obwohl die

Schichten während des Transfers in die Vakuumanlage mit Luft in Kontakt kamen, können auch ohne Ausheizen der Schichten im Vakuum bei Temperaturen über 100 °C [27,42,45,187,254] vergleichbare Ergebnisse erzielt werden.

6.4 Zusammenfassung der Ergebnisse zu C₆₀-Feldeffekt-Transistoren

C₆₀-Feldeffekt-Transistoren auf Glimmer

Die Qualität der auf Glimmersubstraten hergestellten C₆₀-Transistoren war mit folgenden Problemen behaftet:

- Durch Verwendung der Schattenmaskentechnik konnten nur sehr großflächige Transistorkanäle hergestellt werden. Da nicht unter Reinraumbedingungen gearbeitet werden konnte, erhöht sich der Einfluss unerwünschter Partikel. Es traten häufig Kurzschlüsse auf.
- Bei Verwendung von Top-Gate-Strukturen wirkt sich die Rauigkeit der Fulleren-schicht negativ auf die Ausbildung des Leitungskanals aus. Außerdem muss die Oxiddicke stark erhöht werden, wodurch hohe Gatespannungen zum Betrieb des FETs notwendig sind.
- Für die Aufbringung der einzelnen Schichten (Drain/Source-Kontakte, C₆₀, Gateoxid, Gatelektrode) musste das Vakuum unterbrochen werden und die Struktur kam mit Luftsauerstoff in Kontakt. Aufgrund der extremen Sauerstoffempfindlichkeit des C₆₀ sinkt die Ladungsträgerbeweglichkeit beträchtlich.

C₆₀-Feldeffekt-Transistoren auf Silizium

Unter Verwendung photolithographisch strukturierter Siliziumsubstrate mit SiO₂ als Gateoxid können C₆₀-FETs mit hoher On/Off-Rate hergestellt werden. Zur Verringerung der Leckströme müssen die Substrate vor der Verwendung im Sauerstoffplasma behandelt werden. Die C₆₀-Schichten werden bei 80 °C aufgedampft und ohne Unterbrechung des Vakuums charakterisiert. Dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

- Oxiddicke: 120 nm, C₆₀-Schichtdicke: 50 nm,
- n-typ FET, Ladungsträgerbeweglichkeit: $\mu = 0,2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$,
- Hysteresis durch langlebige Störstellen und Ladungsträgerfallen an der C₆₀/SiO₂-Grenzfläche bzw. in der Schicht,
- Schwellspannung: $V_{th} = +17 \text{ V}$, inverser Subthreshold-Anstieg: $S = 1,5 \text{ V/dec}$. (bei $W/L = 40$),
- On/Off-Verhältnis: $I_{ON}/I_{OFF} = 1,5 \cdot 10^5$ (bei $W/L = 40$).

Die Transporteigenschaften des C₆₀ sind extrem sauerstoffempfindlich. Auch bei kurzzeitigem Kontakt mit Luft sinkt die Ladungsträgerbeweglichkeit um vier Größenordnungen auf $\mu < 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Feldeffekt-Transistoren mit elektrochemisch nanostrukturierten C₆₀-Schichten

Für die Erhöhung der Haftung der Fullerenschicht auf den Glimmer- und Siliziumsubstraten konnte 11-(3-Thienyl)-undecyltrichlorosilan (TUTS) erfolgreich eingesetzt werden. Aufgrund der verringerten Kristallitgröße von C₆₀-Schichten auf TUTS setzt die elektrochemische Reduktion des C₆₀ bei höheren Potentialen ein.

Bei Verwendung von TUTS als Haftvermittler auf den Bottom-Kontakt-FET-Strukturen auf Silizium verringert sich der Drainstrom um den Faktor 0,5.

Nach der elektrochemischen Nanostrukturierung in ionischen Flüssigkeiten unter Lithiumzugabe sinkt die Ladungsträgerbeweglichkeit auf $\mu = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Die Schwellspannung kann auf $V_{th} = +6,5 \text{ V}$ (bei $d_{ox} = 120 \text{ nm}$, $W/L = 20$) gesenkt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten die Untersuchungen zur Verwendung geordneter und nanostrukturierter Fullerenschichten als aktive Halbleiterschicht in organischen Bauelementen deutlich vorangetrieben werden. Ausgehend von der Herstellung einzelner großflächiger Transistoren wurde die Entwicklung über die Verwendung von Schattenmasken bis zu photolithographisch hergestellten Strukturen geführt. Dabei wurden unter den vorhandenen Rahmenbedingungen sehr gute Werte für die Ladungsträgerbeweglichkeit, das On/Off-Verhältnis und den Subthreshold-Anstieg von C₆₀-Transistoren erreicht. Erstmalig konnten funktionsfähige Transistoren mit elektrochemisch nanostrukturierten Fullerenschichten demonstriert werden.

Kapitel 7

Experimentelles

7.1 Herstellung geordneter C₆₀-Schichten

Die C₆₀-Schichten wurden in einer Hochvakuum-Kammer (Leybold Univex 300) bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-4}$ Pa aufgebracht. Das C₆₀-Pulver (> 99,5 %, MER Corp.) wurde aus einer Knudsen-Zelle thermisch verdampft. In Abbildung 7.1 ist die Verdampfungsanlage schematisch dargestellt.

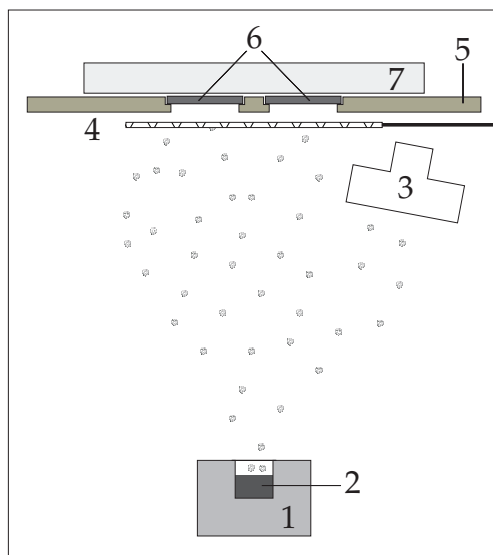


Abbildung 7.1: Schematische Darstellung der C₆₀-Bedampfung:

- 1 - Knudsen-Zelle,
- 2 - C₆₀-Pulver,
- 3 - Schichtdickensensor,
- 4 - Blende,
- 5 - Substrathalter,
- 6 - Substrate und
- 7 - Substratheizung.

Die Substrate wurden zunächst durch die Strahlungswärme einer Halogenlampe geheizt. Bei gleichzeitiger Bedampfung mehrerer Substrate treten aufgrund der nahezu punktförmigen Strahlungsquelle Temperaturunterschiede bei den einzelnen Substraten auf. Daher wurde ein Keramik-Flächenheizer (Advanced Ceramics Boralelectric[®] HTR 1002) zur gleichzeitigen Bedampfung von bis zu acht Substraten (1x1 cm²) eingebaut. Das Heizelement besteht aus pyrolytischen Bornitrid (pBN), in welchem pyrolytischer Graphit als Heizwendel eingearbeitet ist und mittels eines Omega Micromega

CN77000 Reglers gesteuert wurde. Der Druck in der Kammer wurde mittels Gasentladung (Leybold Penningvac PR25) gemessen. Schichtdicke und Aufdampfrate wurden mit einer Quarzmikrowaage (Leybold Inficon XTC/2) kontrolliert.

Von den HOPG- bzw. Glimmersubstraten wurde vor der Bedampfung die oberste Schicht mit einem Klebeband (Scotch, Tesa o.ä.) abgezogen, um eine saubere, möglichst glatte Oberfläche zu erhalten. Die Substrate wurden mindestens zwei Stunden bei 300 °C vor der Verdampfung im Vakuum ausgeheizt. Das C₆₀-Pulver wurde im Vakuum bei geschlossener Blende vor der Verdampfung bei 150 °C für zwei Stunden ausgeheizt, um vorhandene Verunreinigungen (Sauerstoff, Lösungsmittelreste) auszu-treiben. Anschließend wurde die Substrattemperatur auf den gewünschten Wert (siehe Kapitel 3) abgesenkt und das C₆₀ mit einer Geschwindigkeit von 0,2 – 0,3 Å/min für die erste Monolage abgeschieden. Danach wurde die Aufdampfrate bis zur zehnten Monolage auf 1 Å/min gesteigert und anschließend bis 50 nm Schichtdicke zur gewünschten Bedampfungsgeschwindigkeit (z. B. 0,3 Å/s) erhöht.

7.1.1 Verwendete Substrate für geordnete C₆₀-Schichten

Für die Herstellung von Fullerenschichten wurden 10 x 10 mm² große HOPG-Substrate verwendet. Die untersuchten HOPG-Qualitäten sind in Tabelle 7.1 aufgeführt. Die Substratqualitäten SPI1 – SPI3 wurden von Structure Probe Inc., die Qualität ZYA von GE Advanced Ceramics bezogen. Die eingesetzten Glimmersubstrate (Muskovit) von

Tabelle 7.1: Vergleich der eingesetzten HOPG-Substratqualitäten (Herstellerangaben).

Bezeichnung	Mosaic spread angle	laterale Korngröße (Extrema)
SPI1	0,4° ± 0,1°	bis zu 3 mm (10 mm)
SPI2	0,8° ± 0,2°	bis zu 0,5 mm (1 mm)
SPI3	3,5° ± 1,5°	30-40 nm
ZYA	0,4° ± 0,1°	„nahezu keine Stufen sichtbar“

Structure Probe Inc. entsprachen den Qualitäten V1 („clear“) und V5 („stained A quality“) des Standards D351 der Amerikanischen Prüf- und Materialgesellschaft (ASTM).

Zur Kontaktierung der Fullerenschicht und für Leitfähigkeitsmessungen wurden Goldkontakte auf die Glimmersubstrate aufgedampft. Hierfür wurden durch eine Schattensmaske vier Elektroden mit einer Breite von 0,3 mm und einem Abstand von jeweils 0,3 mm zunächst eine 5-10 nm dicke Chromschicht und anschließend eine 100 nm bis 200 nm Goldschicht mittels Elektronenstrahlverdampfung aufgebracht. Die Substrate blieben dabei unbeheizt. In Abbildung 6.1a, Seite 114, ist die Elektrodenstruktur zu erkennen.

7.1.2 Haftvermittler für die Herstellung geordneter C₆₀-Schichten

Für eine bessere Haftung der C₆₀-Schicht auf Glimmer und auf Silizium wurden Alkylphenoxypolyoxyethanol (Triton X-100) und 11-(3-Thienyl)-undecyltrichlorosilan (TUTS) eingesetzt.

Es wurde eine 0,1 % (Vol./Vol.) Lösung von Triton X-100 (New England Nuclear, USA) in Methanol (zur Analyse, getrocknet, max. 0,005 % H₂O, Merck) hergestellt. Frisch gespaltene Glimmersubstrate wurden für eine Stunde in die Triton/Methanollösung getaucht und unter Schutzatmosphäre (Ar) für 12 Stunden bei Raumtemperatur getrocknet. Die beschichteten Substrate wurden anschließend in der Verdampfungsapparatur für zwei Stunden bei 80 °C bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar ausgeheizt, bei gleichbleibender Temperatur unter den Bedingungen wie in Abschnitt 3.2 bedampft.

Das TUTS wurde in der Arbeitsgruppe Adler an der TU Dresden synthetisiert und destillativ gereinigt [240,255]. Es wurde eine 0,1 %ige Lösung (Vol./Vol.) in Bicyclohexyl (puriss., 99,0 % (GC), Fluka) unter Argonatmosphäre hergestellt. Die Glimmer- bzw. Siliziumsubstrate wurden für eine Stunde in die TUTS/Bicyclohexyl-Lösung getaucht und anschließend unter Argon getrocknet. Die beschichteten Substrate wurden wie bei Triton X-100 für zwei Stunden bei 80 °C und einem Druck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar ausgeheizt, um die Entstehung der chemischen Bindung zwischen Substrat und Haftvermittler zu begünstigen. Anschließend wurde bei gleichbleibender Substrattemperatur unter den in Kapitel 3 und 6 genannten Bedingungen C₆₀ aufgedampft.

7.2 Reinigung ionischer Flüssigkeiten (RTIL)

Die verwendeten ionischen Flüssigkeiten wurden von folgenden Herstellern bezogen: BMIMBF₄ und BMIMTf₂N (>98 %, zur Synthese) von Solvent Innovation (Köln), BMIMCF₃SO₃ von Merck (Darmstadt) und EMMIMTf₂N, TESTf₂N sowie BMPyTf₂N (> 99 %, IC) von IoLiTec (Freiburg/Br.). Die ionischen Flüssigkeiten unterscheiden sich im Lieferzustand teilweise sehr stark hinsichtlich ihrer Reinheit. Da insbesondere der Chlorid- und der Wassergehalt einen großen Einfluss auf die physikalischen und elektrochemischen Eigenschaften der RTIL haben [256], war eine Reinigung unumgänglich.

Zur Erniedrigung des Chloridgehaltes wurde das BMIMBF₄ mit bidestilliertem gekühltem Wasser mehrmals gewaschen. Bei Temperaturen unterhalb 5 °C tritt eine Phase-separation ein und die wässrige Phase kann abgetrennt werden [256,257]. Dadurch kann der Chloridgehalt von 290 ppm auf <85 ppm gesenkt werden (Bestimmung nach Volhard [258]). Anschließend wurde die ionische Flüssigkeit für drei Tage bei 80 °C im Vakuumtrockenschrank (20 mbar) getrocknet. Bei den weiteren verwendeten ionischen Flüssigkeiten war der Chloridgehalt bereits im Lieferzustand kleiner 100 ppm.

Der Wassergehalt der erhaltenen Lösungen lag trotz Lagerung unter Schutzgasbedingungen (O₂- und H₂O-Gehalt < 1ppm) deutlich über den Herstellerangaben, siehe Tabelle 7.2. Daher wurden zwei Reinigungswege verfolgt:

- In Anlehnung an [259] wurden 20 g der ionischen Flüssigkeit in 50 ml getrocknetem Aceton (max. 0,01 % H₂O, Merck) gelöst und über eine Säule mit 15 g neutral aktiviertem Aluminiumoxid (Sigma-Aldrich) gegeben. Reste des Al₂O₃ wurden abfiltriert und das Aceton im Rotationsverdampfer abdestilliert. Die gereinigte ionische Flüssigkeit wurde abschließend im Rotationsverdampfer oder unter ständigem Rühren über fünf Tage bei 10 mbar getrocknet.
- Um die aufwändige Entfernung des Lösungsmittels nach der oben genannten Methode zu umgehen, wurde die ionische Flüssigkeit für 24 Stunden unter Argonatmosphäre (O₂- und H₂O-Gehalt < 1ppm) bei 50 °C mit neutral aktiviertem Al₂O₃ gerührt und anschließend heiß abfiltriert.

Letztere Methode ist nicht nur deutlich weniger zeitintensiv, sondern meist effektiver in der Verringerung des Wassergehaltes und der Vergrößerung des elektrochemischen Potentialfensters. Allerdings bleibt ein etwas höherer Anteil an organischen Verunreinigungen zurück, was sich meist in einer leichten Gelbfärbung äußert. Aufgrund der hohen Viskosität der ionischen Flüssigkeiten ist die Filtration ohne Acetonzusatz deutlich erschwert. Einen Überblick über die erreichten Wassergehalte und elektrochemischen Potentialfenster gibt Tabelle 7.2.

Tabelle 7.2: Wassergehalte und elektrochemische Potentialfenster der verwendeten ionischen Flüssigkeiten nach der Reinigung.

Ionische Flüssigkeit	Elektrochemisches Potentialfenster [V]	H ₂ O-Gehalt [ppm]		
		geliefert	gereinigt	Herst.-angabe
BMIMCF ₃ SO ₃	3,3 (-1,9 – +1,4 vs. Fc/Fc ⁺)	880	90	< 100
EMMIMTf ₂ N	4,2 (-2,5 – +1,7 vs. Fc/Fc ⁺)	350	7	k.A.
TESTf ₂ N	3,8 (-2,5 – +1,7 vs. Fc/Fc ⁺)	390	310	< 50
BMPyTf ₂ N	4,0 (-2,3 – +1,7 vs. Fc/Fc ⁺)	300	25	k.A.

k.A. – keine Angabe seitens des Herstellers

Der Wassergehalt wurde nach Karl Fischer mit dem Karl-Fischer-Titrator Aqua 40.00 (ECH Elektrochemie Halle) bestimmt. Das elektrochemische Fenster wurde durch zyklische Voltammetrie im 3-Elektroden-Aufbau mit einer Platin-Arbeits Elektrode (0,08 cm²), einer Platin-Gegenelektrode und einem chloriertem Ag-Draht (Ag/AgCl) als Quasi-Referenzelektrode unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Das Elektrolytvolumen betrug 700 µL, der Potentialvorschub 10 mV/s. Potential und Strom wurden mit einem PAR-273A-Potentiostat (Princeton Applied Research) mit PowerSuite 2.40 Softwarepaket gesteuert und gemessen. Die Quasi-Referenzelektrode wurde in der jeweiligen ionischen Flüssigkeit gegen das Ferrocen/Ferrocinium-Redoxsystem (Fc/Fc⁺) kalibriert. Als Grenzstromdichte für die Bestimmung des elektrochemischen Fensters wurde 0,125 mA/cm² verwendet.

Bei der Reinigung weiterer ionischer Flüssigkeiten (z.B. N-Methyl-N-trioctylammonium-Bistrifluormethansulfonylimid) wurden ein höheres Vakuum ($5 \cdot 10^{-5}$ mbar) und höhere Temperaturen (135 °C) zur Trocknung über drei Tage angewendet. Damit konnte der Wassergehalt von 120 ppm auf 60 ppm halbiert werden. Der Aufwand gegenüber Rühren mit Aluminiumoxid ist jedoch deutlich erhöht.

7.3 Elektrochemische Untersuchungen

7.3.1 Voltammetrische Verfahren

Die Messung des geflossenen Stroms I in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential E in einer elektrochemischen Zelle ist die Basis voltammetrischer Verfahren. Ein Dreielektrodensystem aus Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode (Bezugselektrode) wird von einem Potentiostaten gesteuert. Es lässt sich eine Spannungsfunktion zwischen Arbeits- und Referenzelektrode anlegen und der Strom zwischen Arbeits- und Gegenelektrode messen. Das Potential wird dabei zeitlich linear variiert und der Strom als Funktion des Potentials aufgezeichnet. Wird der Potentialvorschub bei einem bestimmten Potential umgekehrt und die Arbeitselektrode linear in Gegenrichtung polarisiert, so erhält man einen dreieckförmigen Potential-Zeitverlauf, das Verfahren wird als zyklische Voltammetrie bezeichnet.

Die elektrochemische Umsetzung eines Stoffes an der Elektrodenoberfläche kann mit dem Faradayschen Gesetz beschrieben werden:

$$Q = z \cdot n \cdot F \quad (7.1)$$

Die geflossene Ladung Q ist proportional zur umgesetzten Stoffmenge n , F ist die Faraday-Konstante ($F = 96485$ C/mol). Die elektrochemische Reaktion wird durch Stofftransport, Adsorptionsvorgänge, Ladungstransfer (Durchtrittsreaktion) und vor- oder nachgelagerte chemische Reaktionen bestimmt. Der Stofftransport kann durch Migration (Potentialgradient), Diffusion (Konzentrationsgradient) und Konvektion erfolgen. Im Idealfall stellt die Diffusion den einzigen Beitrag zum Stofftransport dar. Dies kann durch das Arbeiten mit statischen Elektroden in ruhender Lösung (keine Konvektion) und durch einen Überschuss elektrochemisch inaktiver Elektrolyte (Unterdrückung der Migration) erreicht werden.

In ruhender Lösung bildet sich an der Elektrodenoberfläche durch die Umsetzung eines Stoffes ein Konzentrationsgradient aus. Der Stofftransport zur Elektrode ist zum Konzentrationsgradienten proportional, sodass dies auch für den Stromfluss gilt:

$$-i = n \cdot F \cdot D \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (7.2)$$

Mit fortschreitendem Potentialvorschub wird die Oberflächenkonzentration des Stoffes gleich null und der Konzentrationsgradient an der Oberfläche wird maximal. Bei

weiterem Potentialvorschub wird letzterer wieder kleiner, da sich nur noch die Diffusionsschicht ausdehnt. Somit erhält man einen Strom-Potential-Verlauf mit einem maximalen Strom (Peakstrom). Der theoretische Verlauf wurde von Randles und Ševčic berechnet [260,261]. Die numerische Lösung des zweiten Fickschen Gesetzes für Potentialdreiecksfunktionen wurde von Nicholson und Shain beschrieben [262]. Der Peakstrom kann nach der Randles-Ševčic-Gleichung

$$i_p = 0,4463 \cdot nF \sqrt{\frac{nF}{RT}} \cdot D_0 \nu \cdot C_0 \quad (7.3)$$

berechnet werden, für $T = 25 \text{ °C}$ zusammengefasst:

$$i_p = 2,69 \cdot 10^5 n^{\frac{3}{2}} D_0^{\frac{1}{2}} \nu^{\frac{1}{2}} C_0. \quad (7.4)$$

i_p bezeichnet die Peakstromdichte in A/cm^2 , n die Anzahl der Elektronen, ν den Potentialvorschub in V/s , D_0 den Diffusionskoeffizienten in cm^2/s und C_0 die Stoffkonzentration außerhalb der Diffusionsschicht. Das Halbstufenpotential ($E_{1/2}$) für ein reversibles Redoxsystem kann aus den Peakpotentialen des Oxidations- (E_{pa}) und Reduktionsladungstransfers (E_{pc}) nach Gl. (7.5) bestimmt werden.

$$E_{1/2} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (7.5)$$

Die Peakpotentiale von kathodischer und anodischer Reaktion besitzen im reversiblen Fall bei $T = 25 \text{ °C}$ einen Abstand von 57 mV. [263,264]

7.3.2 Zyklische Voltammetrie an C_{60} -Schichten

Die voltammetrische Analyse des Redoxverhaltens wurde in einer elektrochemischen Messzelle mit ca. 2 mL Volumen durchgeführt. Diese ist in Abbildung 7.2 dargestellt. Die Fullerschicht wird als Arbeitselektrode verwendet und entweder an der Rück-

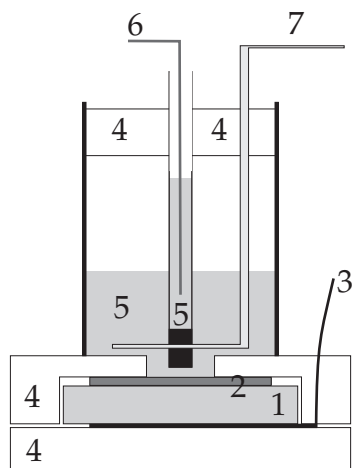


Abbildung 7.2: Schematische Darstellung der elektrochemischen Messzelle.

Arbeitselektrode bestehend aus 1 - Substrat, 2 - C_{60} -Schicht und 3 - Golddraht mit Goldnetz zur Kontaktierung;

4 - Teflon Bauteile;

5 - Elektrolyt;

6 - Quasi-Referenzelektrode: Silberdraht, durch Graphitdiaphragma vom Elektrodenraum getrennt;

7 - Gegenelektrode: Platindraht, am Ende als Ring ausgeführt.

seite des Substrates (HOPG-Substrate) oder an den Seiten (Glimmer- und Siliziumsubstrate) kontaktiert. Die Schicht wird als Boden der Zelle eingesetzt und mit Teflonelementen umschlossen, sodass kein Bereich des blanken Substrats mit dem Elektrolyten in Kontakt kommt. Als Gegenelektrode wurde ein als Ring ausgebildeter Pt-Draht eingesetzt. Die Quasi-Referenzelektrode (Ag-Draht, chloriert) wurde über ein Graphitdiaphragma vom Elektrodenraum abgetrennt und gegen das Ferrocen/Ferrocinium-Redoxsystem (Fc/Fc^+) kalibriert. Für die Steuerung wurde ein EG&G PAR 273A-Potentioostat mit dem Softwarepaket PowerSuite 2.40 (Princeton Applied Research) verwendet. Die Messungen wurden in einer mit N_2 gespülten Glovebox (O_2 - und H_2O -Gehalt $< 1\text{ ppm}$) durchgeführt. Die Fullerenschichten wurden nach den elektrochemischen Untersuchungen mit Tetrahydrofuran (THF) abgespült und im Vakuumtrockenschrank für 24 Stunden bei 50°C getrocknet.

7.4 Mikroskopische Charakterisierung der Schichttopographie

Die Analyse der Schichtoberfläche erfolgte lichtmikroskopisch und rastersondenmikroskopisch. Als Lichtmikroskop kam ein Nikon Epiphot 300 zum Einsatz. Auf die hauptsächlich verwendete Rastersondenmikroskopie soll kurz eingegangen werden.

7.4.1 Rastersondenmikroskopie

Unter Rastersondenmikroskopie (Scanning Probe Microscopy, SPM) versteht man Methoden, die durch das Rastern einer Sonde (Probe) über eine Oberfläche die Nahfeld-Wechselwirkungen zwischen Probe und Oberfläche aufzeichnet und eine zweidimensionale Abbildung der Oberfläche erzeugt. Ihren Ursprung haben SPM-Techniken in der Rastertunnelmikroskopie (Scanning Tunneling Microscopy, STM), welche 1982 durch Binnig und Rohrer erfunden wurde [265].¹ Bei der STM wird eine dünne Metallspitze im Abstand von weniger als 1 nm über die Oberfläche geführt. Dieser Abstand wird durch den Tunnelstrom zwischen Spitze und leitender Oberfläche kontrolliert. Der Tunnelstrom als quantenmechanischer Effekt weist zwei für das STM wichtige Eigenschaften auf: er fließt auch durch einen dünnen Isolator oder einen Vakuumschlitz und er fällt über die Länge eines Atomradius ab. Ein Schema des Rastertunnelmikroskopaufbaus ist in Abbildung 7.3 dargestellt.

Die Spitze wird dreidimensional durch piezoelektrische Stellmotoren (Scanner) bewegt. Ein elektronischer Regelkreis hält den Spitze-Probe-Abstand entsprechend dem vorgegebenem Tunnelstrom konstant. Dieser Abstand wird als Funktion der lateralen Position durch einen Computer aufgezeichnet und als zweidimensionales Bild dargestellt. Eine hohe mechanische Stabilität und wirksame Schwingungsdämpfung sind für atomare Auflösungen unverzichtbar [266].

¹Binnig und Rohrer erhielten hierfür den Nobelpreis für Physik im Jahre 1986.

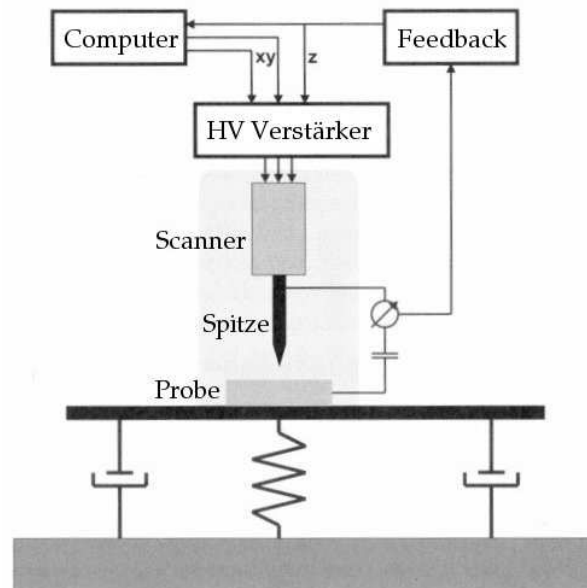


Abbildung 7.3: Prinzipieller Aufbau eines Rastertunnelmikroskops. Der Abstand zwischen Spitze und Probe (z) wird durch den Tunnelstrom geregelt (Feedback). Der piezoelektrische Scanner wird über einen Hochspannungsverstärker (HV Verstärker) angesteuert. Für hochauflösende Aufnahmen ist eine gute Schwingungsdämpfung unverzichtbar [266].

Das im Rahmen dieser Arbeit am häufigsten eingesetzte SPM ist das Rasterkraftmikroskop (Atomic Force Microscopy, AFM). Diese Abwandlung des STM wurde 1986 von Binnig, Quate und Gerber erfunden [267]. Im Gegensatz zum STM ist das AFM nicht auf leitfähige Proben beschränkt, da der Spitzenabstand durch eine konstante Kraft zwischen Probe und Spitze geregelt wird. Die Spitze ist dabei meist am Ende eines Auslegers (Cantilever) angebracht, welcher als Kraftsonde fungiert. Dabei kann entweder die statische Auslenkung des Cantilevers (statischer Modus) oder die Änderung seiner Schwingungseigenschaften (dynamischer Modus) aufgrund der Kräfte zwischen Spitze und Probe untersucht werden. Für die Messung der geringen Verbiegung des Cantilevers wird das Lichtzeigerprinzip (beam deflection) angewandt. Eine schematische Darstellung des Messaufbaus ist in Abbildung 7.4 gezeigt.

Die Messspitze wird im statischen Modus (Kontaktmodus) mit konstanter Kraft über die Schichten geführt und der Scanner über die Auslenkung (Δz) der Spitze geregelt. Aus der Auslenkung lässt sich die Kraft (F) über das Hooksche Gesetz berechnen (Gl. (7.6)), die Federkonstante des Cantilevers (k_N) ergibt sich nach Gleichung (7.7).

$$F = k_N \cdot \Delta z \quad (7.6)$$

$$k_N = \frac{Ewt^3}{4l^3} \quad (7.7)$$

w , l und t sind Breite, Länge und Dicke des Cantilevers, E das Elastizitätsmodul des Materials.

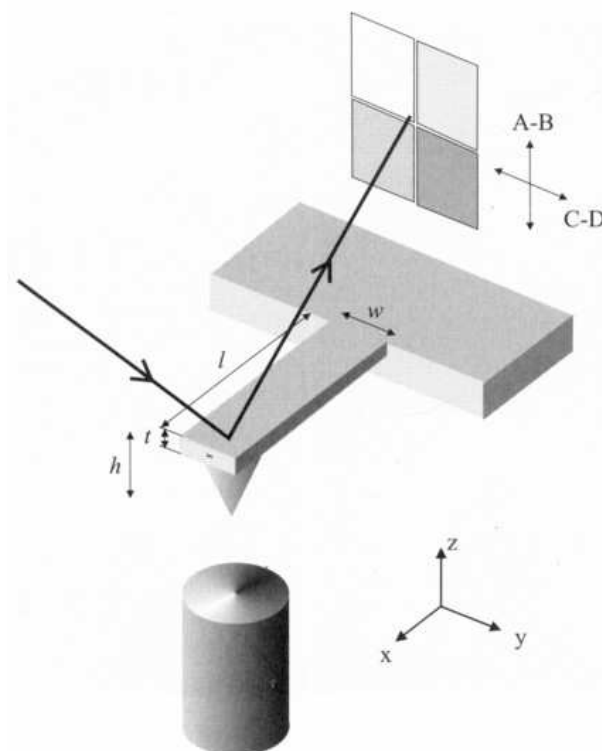


Abbildung 7.4: Prinzipieller Aufbau eines beam-deflection AFM. Die wichtigen Kenngrößen des Cantilevers: l – Länge, w – Breite und h – Höhe der Spitze sind angegeben. Ein Lichtstrahl wird an der Rückseite reflektiert und mit einer ortssensitiven 4-Quadranten-Photodiode gemessen. Das A-B-Signal ist proportional den lateralen Kräften, das C-D-Signal ist proportional den Verwindungskräften der Spitze. [266]

Für die Rastersondenmikroskopie kamen ein Digital Instruments Nanoscope III als Steuergerät, ein AFM J-Scanner ($120 \times 120 \mu\text{m}^2$ laterale und $5 \mu\text{m}$ vertikale Auflösung) und das Softwarepaket Nanoscope 4.38 zum Einsatz. Da das Gerät nur über eine zweigeteilte Photodiode verfügt, konnten keine Torsionskräfte der Spitze gemessen werden.

7.5 Schwingungsspektroskopische Analyse geordneter C_{60} -Schichten

Mit der Infrarotspektroskopie und der Ramanspektroskopie können Schwingungs- und Rotationsvorgänge der Atome eines Moleküls bzw. funktioneller Gruppen innerhalb eines Moleküls detektiert werden. Die Anregung dieser Schwingungen erfolgt dabei durch Absorption von Licht (Infrarot) oder durch Streuung von Licht (Raman). Dabei wird zwischen lokalisierten Schwingungen und Gerüstschwingungen des gesamten Moleküls unterschieden. Zu den lokalisierten Schwingungen gehören die Valenzschwingungen (ν), bei denen sich die Länge einer oder mehrerer Bindungen ändert.

Änderungen in der Lage der Atome zueinander bei nahezu konstanter Bindungslänge und Änderung des Bindungswinkels werden als Deformationsschwingung (δ) bezeichnet. Es wird zwischen symmetrischen Schwingungen, unter Erhalt der Molekülsymmetrie, und asymmetrischen Schwingungen unterschieden. Bei letzteren werden ein oder mehrere Symmetrieelemente aufgehoben. Die Strahlung einer bestimmten Wellenlänge wird absorbiert, wenn das Dipolmoment eines Moleküls mit dem Intensitätsvektor des elektrischen Feldes der IR-Strahlung in Wechselwirkung tritt. Nur wenn es beim Schwingungsvorgang zur Änderung der Ladungsverteilung im Molekül kommt, ist eine Anregung möglich. Bei Molekülen mit hoher Symmetrie treten nur wenige Absorptionen auf, da es bei einigen Schwingungen zu keiner Änderung des Dipolmomentes kommt. Die Intensität der IR-Absorption (I_{IR}) ist proportional zum Quadrat der Dipolmomentänderung mit der Normalkoordinaten nach Gleichung (7.8).

$$I_{IR} \propto \left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right)_0^2 \quad (7.8)$$

Ändert sich während der Schwingung die Polarisierbarkeit eines Moleküls, so ist die Schwingung Raman-aktiv. Die Intensität der Raman-Bande (I_{Raman}) ist proportional zum Quadrat der Änderung der Polarisierbarkeit mit der Normalkoordinaten q nach Gleichung (7.9).

$$I_{Raman} \propto \left(\frac{\partial a}{\partial q} \right)_0^2 \quad (7.9)$$

Bestrahlt man Moleküle mit monochromatischem Licht, so wird das eingestrahlte Licht gestreut. Nach Zerlegung des Streulichts zeigen sich neben der intensiven Spektrallinie der Lichtquelle (Rayleigh-Strahlung) zusätzliche Spektrallinien, die gegenüber der Frequenz der Lichtquelle verschoben sind (Raman shift). Dabei handelt es sich um die inelastische Streuung des eingestrahltten Lichtes, welche als inelastischer Stoß zwischen einem Photon und einem Molekül aufgefaßt werden kann. Nimmt das Molekül Energie auf, spricht man von Stokes-Raman-Streuung. Gibt das Molekül Energie ab, spricht man von anti-Stokes-Raman-Streuung [225–227].

Entsprechend der Annahme, dass jedes nichtlineare Molekül $3N - 6$ Schwingungsfreiheitsgrade besitzt, sind beim C_{60} 174 Eigenschwingungen möglich. Durch die ikosaedrale Symmetrie reduziert sich die Zahl der möglichen Schwingungen auf 46. Davon sind 4 infrarotaktiv, 10 Raman-aktiv und 32 im freien Molekül still (inaktiv) [47, 268].

7.5.1 Durchführung der FTIR-Spektroskopie

Zur schwingungsspektroskopischen Analyse wurde die Infrarot-Reflexions-Absorptionsspektroskopie (IRRAS) verwendet. Bei dieser Methode wird das eingestrahlte Licht an der Außenseite einer Oberfläche reflektiert. Ziel ist die Spektroskopie von dünnen Schichten, die sich auf dieser Oberfläche befinden. Im Rahmen dieser Arbeit entspricht das HOPG-Susstrat der reflektierenden Oberfläche, sodass die darauf aufgedampfte C_{60} -Schicht untersucht werden kann. Als Detektionsmethode hat

sich die Fourier-transformierte Infrarotspektroskopie (FTIR) durchgesetzt. Dabei wird die polychromatische Strahlung mittels eines Interferometers in ein zeitabhängiges Interferogramm umgewandelt. Nach dem Probendurchgang wird das Interferogramm durch Fourier-Transformation in ein frequenzabhängiges Spektrum umgewandelt. Damit kann der gesamte Frequenzbereich innerhalb kürzester Zeit erfasst werden. Als Spektrometer kam ein Bruker IFS 66v zum Einsatz. Der Probenraum wurde vor Aufnahme der Spektren mit getrockneter, CO₂-freier Luft (Balston 75.52 FTIR purge gas generator) gespült. Die Spektren wurden in einer 20° Reflexionseinheit im Bereich von 400 - 7000 cm⁻¹ mit einer Auflösung von 2 cm⁻¹ aufgenommen. Für jedes Spektrum wurden 500 Einzelmessungen akkumuliert.

Die ionischen Flüssigkeiten wurden in Transmission als dünner Film zwischen zwei KBr-Scheiben gemessen. Die Salze (LiTf₂N, KCF₃SO₃) wurden im Verhältnis 1 mg zu 1000 mg (Probe/KBr) mit KBr vermischt, als Tablette gepresst und ebenfalls in Transmission gemessen.

7.5.2 Durchführung der Raman-Spektroskopie

Neben der IR-Absorption wurde die Ramanstreuung der C₆₀-Schichten untersucht. Diese wurde durch die Laserstrahllinie mit 514,5 nm Wellenlänge eines Innova 305 Argonionenlaser (Coherent, USA) angeregt. Das gestreute Licht wurde in einer 180°-Rückstreugeometrie gesammelt und mittels eines T 64000 Spektrometer (Jobin Yvon, Frankreich) mit Dreifachmonochromator analysiert. Die spektrale Spaltbreite betrug 2 cm⁻¹. Um wärmeinduzierte Veränderungen der Proben zu verhindern, wurde eine Rotationsanordnung (siehe nachfolgender Abschnitt und [214, 269]) benutzt. Simultan aufgedampfte Rb_xC₆₀ Kristalle wurden in abgeschlossenen Quarzröhrchen unter Argonatmosphäre mit einem XY 500 Dreifachmonochromator-Spektrometer (Dilor, France) gemessen.

7.6 *In situ* Raman-Spektroelektrochemie an C₆₀-Schichten

Zur Untersuchung der Vorgänge während der elektrochemischen Reduktion der Fullerenschichten wurden *in situ* Raman-spektroelektrochemische Untersuchungen durchgeführt. Dafür wurde eine rotierende Zelle, wie in Abbildung 7.5 dargestellt, verwendet [269]. Durch einen kleinen Motor wird die Zelle ständig rotiert. Dadurch lässt sich vermeiden, dass das C₆₀ photopolymerisiert. Bei ausgeschalteter Rotation nimmt beispielsweise das Signal der A_g(2)-Linie deutlich ab, mit Rotation bleibt es auch über einen längeren Zeitraum konstant [214].

Um in der Elektrochemiezelle mit geordneten C₆₀-Schichten auf HOPG als Arbeitselektrode arbeiten zu können, wurden diese in eine Laminarelektrode eingebracht. Hierzu wurde ein Streifen Laminierfolie auf das bedampfte HOPG-Substrat aufgelegt

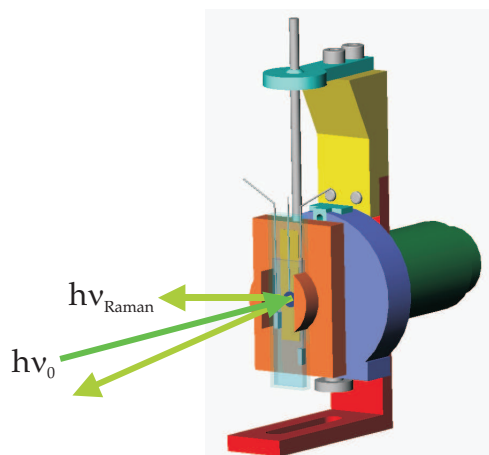


Abbildung 7.5: Schematische Darstellung der *in situ* Raman-spektroelektrochemischen Messzelle [269].

und durch leichte thermische Behandlung und damit einhergehendes Schmelzen des Kunststoffes miteinander verbunden. Die Folie hat eine kreisförmige Öffnung, die eine definierte Elektrodenoberfläche gewährleistet. Durch behutsames Ziehen an der Folie kann diese zusammen mit der Fullerschicht und der obersten Graphitlage vom Substrat abgetrennt werden. An der Rückseite wurde ein Goldstreifen als Kontakt aufgebracht und die Elektrode mit einer zweiten Lage Folie verschmolzen. Damit erhält man eine sehr dünne Elektrode, deren C_{60} -Schicht die gleichen Eigenschaften wie die für die Elektrochemie verwendeten Schichten aufweist.

Die so hergestellten Laminarelektroden wurden als Arbeitselektroden in der *in situ* Dreielektrodenanordnung eingesetzt. Als Gegenelektrode kam ein als Ring ausgeführter Platindraht zum Einsatz. Als Quasi-Referenzelektrode wurde ein mit Teflon isolierter Ag-Draht verwendet, dessen Ende frei und chloriert war. Die Quasi-Referenzelektrode wurde gegen Fc/Fc^+ kalibriert. Die elektrochemischen Experimente wurden von einem PG-390 Potentiostaten (HEKA) mit dem Softwarepaket POTPULS 8.53 gesteuert.

Bei Verwendung ungereinigter ionischer Flüssigkeiten zeigen diese bei Ramanmessungen eine hohe Fluoreszenz (Abbildung 7.6). Dies wird auf organische Verunreinigungen zurückgeführt, die sich auch in einer deutlichen Gelbfärbung der Lösungen bemerkbar machen. Durch eine geringere Flüssigkeitsschicht im Strahlengang kann dieser Einfluss verringert werden. Die gereinigten ionischen Flüssigkeiten zeigten deutlich geringere Fluoreszenzen (siehe Abbildung 7.7), lediglich bei $BMIMCF_3SO_3$ war ein merklicher Anteil messbar. Die Messzelle wurde unter Stickstoffatmosphäre mit der ionischen Flüssigkeit vollständig gefüllt und mit einem Stopfen, der gleichzeitig die Elektrodendurchführung aufnimmt, verschlossen. Damit wird ein ungewolltes Eindiffundieren von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit während der Messung verhindert. Das eingestrahlte Laserlicht und das Spektrometer entsprachen den Bedingungen aus dem vorangegangenen Abschnitt.

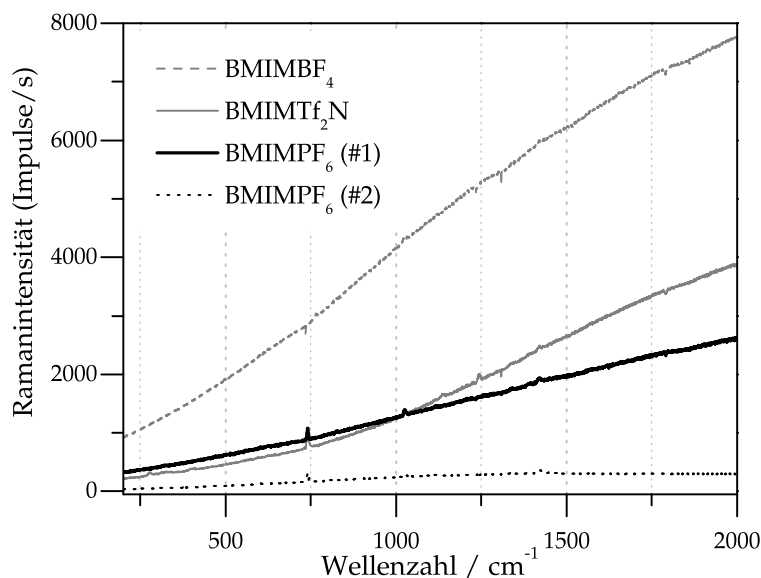


Abbildung 7.6: Ramanspektren verschiedener ionischer Flüssigkeiten vor der Reinigung.

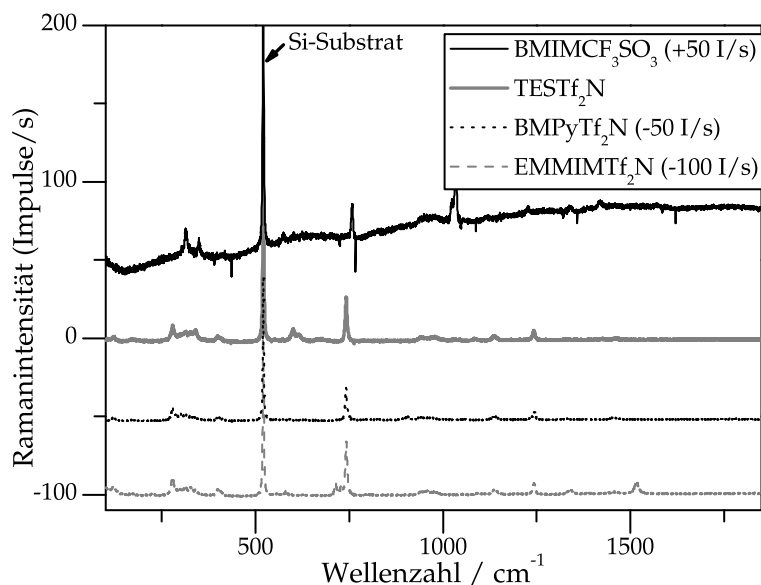


Abbildung 7.7: Ramanspektren gereinigter ionischer Flüssigkeiten (auf Siliziumsubstrat).

7.7 Herstellung der C_{60} -Feldeffekt-Transistoren

7.7.1 Herstellung der C_{60} -Feldeffekt-Transistoren auf Glimmer

Für die C_{60} -Transistoren in Top-Gate-Anordnung wurden Glimmersubstrate von Structure Probe Inc. (USA) der höchsten Qualität V1 (Standard D351 ASTM) der Größe $(25 \times 25) \text{ mm}^2$ eingesetzt. Auf diese wurden die Source- und Drainelektroden aus Gold durch eine Schattenmaske mit einer Haftschrift aus Chrom mittels Elektronenstrahl-

verdampfung (Leybold Univex 500) bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar, bei Raumtemperatur und einer Geschwindigkeit von ca. 1 \AA/s aufgedampft. Die Schichtdicke der Elektroden wurde zwischen 50 nm und 200 nm variiert. Anschließend wurde in der C_{60} -Bedampfungsanlage (Leybold Univex 300) C_{60} nach oben genannten Bedingungen durch eine Schattenmaske aufgedampft. Auf die Fullerschicht wurde Al_2O_3 als Gateoxid in einer Hochvakuumanlage ($<10^{-8}$ mbar) mittels RF-Sputtern aufgebracht. Die Schichtdicke des Aluminiumoxids betrug 50 nm beziehungsweise 200 nm. Abschließend wurde die Gateelektrode aus Gold (300 nm) wiederum mittels Elektronenstrahlverdampfung aufgebracht. Die erhaltenen Strukturen sind in Abbildung 7.8 dargestellt. Dabei wurde eine Dreielektrodenanordnung verwendet, sodass jeweils ein

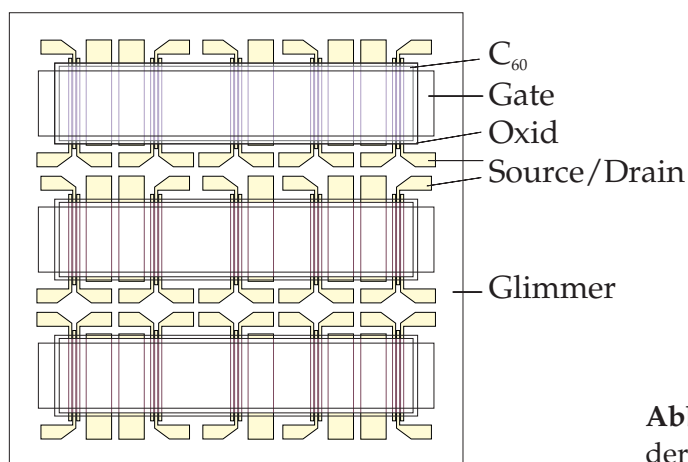


Abbildung 7.8: Schematische Darstellung der C_{60} -Transistorstrukturen auf Glimmer.

Transistorkanal mit $50 \mu\text{m}$ und ein Kanal mit $100 \mu\text{m}$ Länge hergestellt wurden. Diese Anordnung wurde in drei Reihen á fünf Elektrodenanordnungen auf der Maske wiederholt, sodass pro Substrat 30 Transistoren zur Verfügung standen. Die Schattenmasken wurden aus dünnen Edelstahlblech (0,075 mm dick) am Fraunhofer-Institut für Werkstoff- und Strahltechnik Dresden mit Laserbehandlung hergestellt. Dabei wurde ein frequenzverdreifachter Nd:YAG-Laser mit 355 nm Wellenlänge verwendet.

7.7.2 Herstellung der C_{60} -Feldeffekt-Transistoren auf Silizium

Für C_{60} -Transistoren auf Siliziumsubstraten wurden strukturierte Siliziumwafer der AG Scheinert, TU Ilmenau, und der AG Hilleringmann, Universität Paderborn, verwendet. Auf letztere soll kurz eingegangen werden. Die Teststrukturen haben alle als gemeinsames Gate das Substrat. Die Leiterbahnen und Kontaktstellen verlaufen auf einer 400-500 nm dicken SiO_2 -Schicht zur sicheren Isolierung. Das Gateoxid hat eine Dicke von üblicherweise 100-150 nm und wird nach Freiatzen der Gate-Fenster mit Flusssäure thermisch bei ca. 960°C aufoxidiert (ca. 120 nm). Darauf wurden mittels Lift-off Technik die Leiterbahnen strukturiert, die aus einer dünnen Nickel-Haftschrift (5-8 nm) und einer dickeren Gold-Leiterschicht (ca. 80 nm) bestehen. Das Nickel soll dabei die Haftung des Goldes auf dem SiO_2 verbessern. Die erhaltenen Transistorstrukturen sind in Abbildung 7.9 dargestellt. Wie an der Struktur zu erkennen, kann-

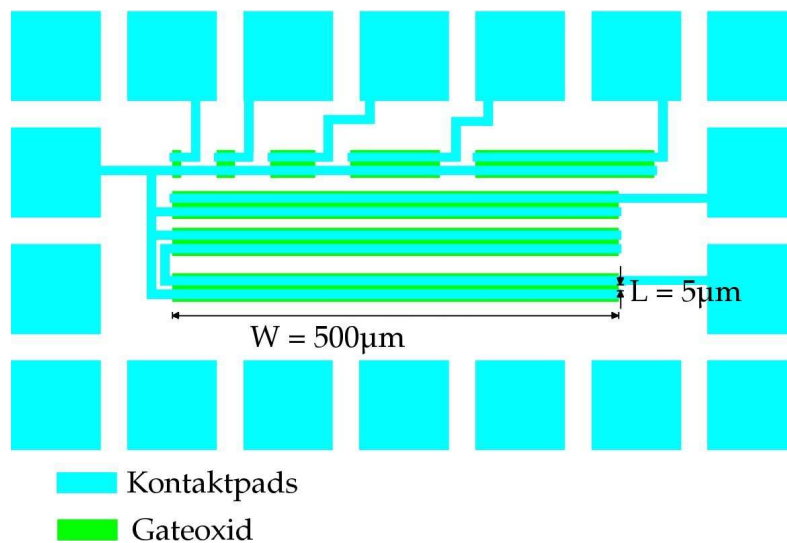


Abbildung 7.9: Schematische Darstellung der C_{60} -Transistorstrukturen auf Silizium [270].

ten bei gleicher Kanallänge (hier 5 μm) Transistoren mit unterschiedlicher Kanalbreite (von 10 bis 1000 μm) eingesetzt werden. Gleichzeitig wurden Strukturen verwendet, bei denen die Kanallänge bei konstanter Kanalbreite variiert wurde. Die Wafer wurden in $8 \times 8 \text{ mm}^2$ große Bereiche, welche die gezeigte Struktur enthalten, zerteilt und in einen Chipträger mit Silberleitlack eingeklebt. Die einzelnen Kontaktstellen („pads“) wurden mittels Bonding mit Aluminiumdraht mit dem Chipträger verbunden.

Auf die so erhaltenen bottom-Gate-Strukturen wurde C_{60} nach oben genannten Bedingungen aufgedampft und die Transistoren im Vakuum untersucht.

7.7.3 Charakterisierung der C_{60} -Transistoren

Die C_{60} -Transistorstrukturen auf Glimmer wurden mittels Silberleitlack und Kupferdrähten kontaktiert und in einer luft- und lichtdichten Kammer charakterisiert. Die Kammer wurde dabei ständig mit Stickstoff gespült.

Die Transistorstrukturen auf Silizium wurden wie beschrieben auf dem Chipträger kontaktiert. Die Anschlüsse des Trägers wurden während des Einbaus in die Bedampfungsanlage über eine vakuumdichte Durchführung nach außen geführt. Somit konnten die Transistoren auf Silizium während der Bedampfung beziehungsweise ohne Unterbrechung des Vakuums charakterisiert werden.

Alle Transistorstrukturen wurden mit dem pA-Strommessgerät mit integrierter Gleichspannungsquelle HP4140B (Hewlett Packard, USA) charakterisiert. Das Messgerät wurde mittels Software [271] auf HP Vee 5-Plattform gesteuert und die erhaltenen Daten ausgelesen. Die Schaltung zur Messung des Arbeitsstromes ist in Abbildung 7.10 dargestellt. Zur Messung der Leckströme wurde anstatt des Drainstromes der Gatestrom aufgezeichnet. Eine gleichzeitige Aufzeichnung ist mit dem verwendeten Gerät nicht möglich.

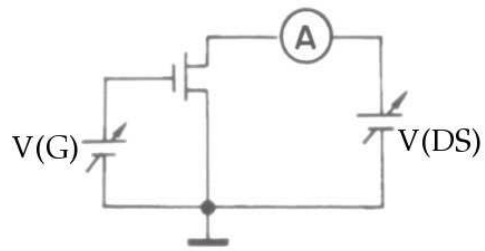


Abbildung 7.10: Schaltbild zu Charakterisierung der Transistorstrukturen [272].

$V(G)$ – Gatespannung

$V(DS)$ – Drain-Source-Spannung

Zur Aufnahme der Ausgangskennlinien wurde nach einer Konditierung von 90 Sekunden (bei angelegter Gatespannung und einer Drainspannung von $V_{DS} = 0V$) die Drainspannung in Schritten von $0,5\text{ V/s}$ verändert (bei konstanter Gatespannung). Für die Messung der Transferkennlinien wurde bei konstanter Drainspannung die Gatespannung in Schritten von 1 V aller 90 Sekunden verändert.

Kapitel 8

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Herstellung geordneter C_{60} -Schichten und deren Einsatz in organischen Dünnschichttransistoren untersucht. Die elektrochemische Nanostrukturierung der Fullerschichten in wässrigen Lösungen und in ionischen Flüssigkeiten wurde rasterkraftmikroskopisch, schwingungsspektroskopisch und *in situ* spektroelektrochemisch analysiert. Die Verwendung reaktiver Haftvermittler konnte erfolgreich zur Verbesserung der C_{60} -Substrat-Wechselwirkungen eingesetzt werden. Es konnte erstmals der Einsatz nanostrukturierter C_{60} -Schichten als aktives Halbleitermaterial in Feldeffekt-Transistoren gezeigt werden.

Geordnete C_{60} -Schichten wurden durch thermische Verdampfung im Hochvakuum hergestellt. Als Substratmaterial wurden HOPG (Graphit), Glimmer und einkristallines Silizium verwendet. Die Art und die Qualität des verwendeten Substrats haben einen großen Einfluss auf die erhaltenen Fullerschichten. Die größten einkristallinen Bereiche werden auf HOPG-Substraten mit der höchsten Qualität erhalten. Die laterale Ausdehnung der C_{60} -Kristallite parallel zu den Graphitstufen kann bis zu 50 μm erreichen, orthogonal zu den Stufen ist das Wachstum durch die Graphitstufen begrenzt. Mit zunehmender Zahl der Stufen auf dem HOPG sinkt die Größe der Fullerenkristallite.

Aufgrund der geringeren Wechselwirkungen des C_{60} mit Glimmer beziehungsweise mit Silizium sind die einkristallinen Bereiche von Fullerschichten auf diesen Substraten deutlich kleiner als auf HOPG und es ist ein verstärktes C_{60} -Inselwachstum sichtbar. Die größten C_{60} -Kristallite auf Glimmer haben eine maximale laterale Ausdehnung von bis zu 5 μm und weisen hexagonale Strukturen auf. Fullerenkristallite auf Silizium sind bis zu 0,7 μm groß. Die Präferenz zur Wechselwirkung mit anderen C_{60} -Molekülen anstatt mit dem Substrat führt zu einer geringeren Kristallitgröße, einer niedrigeren Desorptionstemperatur und einer geringeren Abhängigkeit der Schichtqualität von der Qualität des Substrats. Für geschlossene Filme mit großen Kristalliten beträgt die optimale Substrattemperatur unter den vorliegenden Bedingungen auf HOPG bei 210 °C, auf Glimmer bei 160 °C und auf Silizium bei 180 °C. Für die elektrochemische Nanostrukturierung wurden Schichten mit einer Dicke von mindestens 250 nm eingesetzt, um eine vollständige Bedeckung der Substratoberfläche zu

erhalten. Die Haftung der Schichten auf Glimmer und Silizium erwies sich für die elektrochemischen Versuche als unzureichend. Daher wurde 11-(3-Thienyl-)undecyltrichlorosilan (TUTS) als reaktiver Haftvermittler eingesetzt, um die Wechselwirkungen der geordneten Fullerschichten mit dem Substrat zu erhöhen. Aufgrund der erforderlichen Verringerung der Substrattemperatur auf 80 °C bei der Bedampfung sinkt die Kristallitgröße auf 0,4 µm.

Die elektrochemische Reduktion von C₆₀-Schichten in wässriger Lösung ist elektrochemisch irreversibel. Die geflossene Ladung beträgt ein Vielfaches der theoretisch möglichen Menge von zwei beziehungsweise drei Elektronen pro Fullerenmolekül. Durch die Reduktion wird die Struktur der Schicht vollständig verändert. Es tritt eine Nanostrukturierung der Schichtoberfläche ein, die Größe der gebildeten Cluster beträgt 20 nm bis 50 nm. Spektroskopisch konnten keine geladenen Zustände des C₆₀ nachgewiesen werden. Der gefundene Kaliumgehalt in der Schicht ist sehr gering. Damit kann die Bildung von Alkalifulleriden unter Stabilisierung von Fulleridionen durch Interkalation von Alkaliionen als dominierender Reaktionsmechanismus ausgeschlossen werden. Fullerenpolymere und hydriertes C₆₀ sind die chemischen Hauptprodukte der elektrochemischen Nanostrukturierung in wässriger Lösung. Die intermediär gebildeten C₆₀-Anionen (C₆₀⁻ und C₆₀²⁻) reagieren miteinander unter Polymerbildung. An der C₆₀-Schicht-Elektrolyt-Grenzfläche reagieren die Polymere mit Wasser unter Freisetzung von H₂, wodurch polymere Fullerencluster entstehen. Die Kettenlänge der Polymere ist nicht einheitlich, die Verteilung liegt im Bereich der Größe der gebildeten Cluster von 20 nm bis 50 nm. Der Großteil der Fulleridionen wird durch Reaktion mit Wassermolekülen hydriert. Die Hydrierung der Fullerene führt allgemein zu C₆₀H_m, wobei m Werte bis zu m ≤ 38 erreicht. Die nanostrukturierten Fullerschichten sind hydrophil und an Luft stabil. Die gebildeten Polymere sind wie photopolymerisiertes C₆₀ thermisch instabil und können bei Temperaturen von T > 100 °C in C₆₀-Moleküle gespalten werden.

Die Reduktion von Fullerschichten in ionischen Flüssigkeiten verläuft anders als in wässriger Lösung. Aufgrund der geschlossenen Schichtoberfläche und des starken Potentialabfalls in der Fullerschicht ist die Reduktion zunächst kinetisch gehemmt und setzt erst bei negativeren Potentialen im Bereich der Reduktion zum C₆₀-Dianion ein. In Abhängigkeit vom Potentialfenster der ionischen Flüssigkeit finden zwei kathodische Ladungstransfers bei -1,65 V vs. Fc/Fc⁺ und -1,93 V vs. Fc/Fc⁺ statt. Die Reduktion der Fullerschichten ist elektrochemisch irreversibel, zum Teil aber chemisch reversibel. Nach Umkehr des Potentialvorschubs finden drei anodische Ladungstransfers bei -1,49 V vs. Fc/Fc⁺, -1,13 V vs. Fc/Fc⁺ und -0,70 V vs. Fc/Fc⁺ statt.

In allen untersuchten ionischen Flüssigkeiten findet eine Nanostrukturierung der C₆₀-Schichtoberfläche bei Beschränkung auf den ersten Reduktionsladungstransfer statt. Dabei werden Cluster mit einem Durchmesser von 200 nm bis 700 nm und einer Höhe von bis zu 150 nm gebildet. Während des zweiten Reduktionsschrittes wird die Schichtstruktur zerstört und es tritt eine deutliche Auflösung der Fullerschicht ein. Die Zugabe von Lithiumionen führt zu einer Homogenisierung der Schichttopographie nach dem ersten Ladungstransfer. Die erhaltenen Cluster weisen Durchmesser

von rund 300 nm und eine Höhe von maximal 20 nm auf.

Während des ersten Ladungstransfers geht ein Teil der gebildeten C_{60}^- -Anionen an der C_{60} -Schicht-Elektrolyt-Grenzfläche in Lösung. Aufgrund des sich ausbildenden negativeren elektrochemischen Potentials enthalten die darunter liegenden Schichten bereits einen merklichen Anteil an C_{60}^{2-} . Das Dianion ist sehr reaktiv und reagiert mit dem Kation der ionischen Flüssigkeit. Es kommt zur Alyklierung und Hydrierung der Fullerenmoleküle. Daher findet keine Interkalation von Kationen in die Schicht statt und es können im Wesentlichen keine negativ geladenen C_{60} -Moleküle in der Schicht stabilisiert werden. In gereinigten ionischen Flüssigkeiten ist die übertragene Ladung pro C_{60} deutlich geringer als in ungereinigten RTILs und deutet auf ein geringeres Ausmaß an Folgereaktionen (beispielsweise aufgrund des geringeren Wassergehaltes) hin. Ein ähnlicher Effekt zeigt sich auch durch Zugabe von Alkaliionen zur ionischen Flüssigkeit.

Nach Umkehr des Potentialvorschubs werden die geladenen Spezies (alkylierte und nicht alkylierte Fulleridionen) in der Fullerenschicht reoxidiert. Dies ist jedoch nur bei Beschränkung auf den ersten Reduktionsladungstransfer möglich, da bei niedrigeren Potentialen ein Großteil der Schicht irreversibel mit dem Elektrolyten reagiert. Im anodischen Ladungstransfer bei -0,70 V vs. Fc/Fc^+ werden die in der Helmholtz- und in der Diffusionsschicht vorhandenen C_{60}^- -Ionen zu neutralem C_{60} reoxidiert. Diese sind in der ionischen Flüssigkeit unlöslich und lagern sich an der Fullerenschichtoberfläche an. Die Abscheidung des C_{60} bewirkt die Nanostrukturierung der Schichtoberfläche und die Ausbildung der Cluster. Lithiumionen verändern die Solvathülle während des Auflöserns und Abscheidens der Fulleridionen, sodass eine homogenere Schichtstruktur gefunden wird. Rund ein Drittel des ursprünglich vorhandenen C_{60} wird zu neutralem C_{60} reoxidiert. Bei der Anlagerung der Fullerenmoleküle an die C_{60} -Schicht wird ein Teil der ionischen Flüssigkeit mit in die Schicht eingebaut, was bei mehrfacher Wiederholung des elektrochemischen Zyklus verstärkt wird. Für die Verwendung nanostrukturierter Fullerenschichten als aktiver Halbleiter in Feldeffekt-Transistoren ist die elektrochemische Nanostrukturierung in hochreinen ionischen Flüssigkeiten durchzuführen. Die Zugabe von Lithiumionen zur ionischen Flüssigkeit und eine Beschränkung auf den ersten Reduktionsladungstransfer führen zu einer homogenen Clusterausbildung während der Nanostrukturierung.

Neben nanostrukturierten Fullerenschichten wurden auch unumgesetzte C_{60} -Schichten in Feldeffekt-Transistorstrukturen eingesetzt. Die C_{60} -Transistorstrukturen auf Glimmersubstraten zeigen nahezu keinen Feldeffekt. Die Rauigkeit der C_{60} -Schicht wirkt sich bei Verwendung von top-Gate-Strukturen negativ auf die Ausbildung des Leitungschanals aus. Dadurch muss die Oxiddicke stark erhöht werden, was zu hohen Gatespannungen führt. Der unvermeidliche Kontakt mit Luftsauerstoff zwischen den einzelnen Prozessschritten führt zu einer deutlichen Erniedrigung der Ladungsträgbeweglichkeit.

Die C_{60} -Feldeffekt-Transistoren auf Siliziumsubstraten zeigen eine hohe Ladungsträgbeweglichkeit von $\mu = 0,2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und On/Off-Raten bis zu $1,5 \cdot 10^5$. Die Schwellspannung von $V_{th} = +17 \text{ V}$ und der inverse Subthreshold-Anstieg von $S = 1,5 \text{ V/dec}$.

sind vergleichbar mit anderen organischen Dünnschichttransistoren. Es tritt eine starke Hysterese durch langlebige Störstellen und Ladungsträgerfallen in der Schicht und an der Fulleren-Oxid-Grenzfläche auf. Bei Kontakt mit Sauerstoff sinkt die Ladungsträgerbeweglichkeit um bis zu vier Größenordnungen.

Für die Verwendung nanostrukturierter Fullerenschichten in Feldeffekt-Transistoren wurde 11-(3-Thienyl)-undecyl-trichlorosilan als Haftvermittler eingesetzt. Dadurch wird der Arbeitsstrom der Transistoren halbiert. Die elektrochemische Nanostrukturierung in ionischen Flüssigkeiten wurde auf den ersten Ladungstransfer beschränkt, um die Reaktionen des C_{60} mit dem Elektrolyten so gering wie möglich zu halten. Zur Homogenisierung der Schichtoberfläche wurden der ionischen Flüssigkeit Lithiumionen zugesetzt. Die so erhaltenen Feldeffekt-Transistoren weisen eine Ladungsträgerbeweglichkeit von $\mu = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ auf. Die Schwellspannung der nanostrukturierten C_{60} -Feldeffekt-Transistoren sinkt deutlich auf $V_{th} = +6,5 \text{ V}$.

Die gezeigten Ergebnisse von C_{60} -Transistoren mit hoher Ladungsträgerbeweglichkeit und der erfolgreichen Verwendung nanostrukturierter Fullerenschichten in Transistorstrukturen zeigen die Möglichkeiten des C_{60} als aktives Halbleitermaterial auf. Wenn es gelingt, die hohe Sauerstoffempfindlichkeit des Ladungstransports in C_{60} -Schichten durch geeignete Passivierungsschichten oder chemische Stabilisierung des C_{60} zu überwinden, kann die elektrochemische Clusterbildung ein geeigneter Weg zur Nanostrukturierung als auch Abscheidung von Fullerenschichten in Transistorstrukturen darstellen. Die Verwendung chemisch modifizierter Fullerenmoleküle als Ausgangsmaterial sollte auch im Hinblick auf die hohe Reaktivität mehrfach geladener C_{60} -Anionen untersucht werden.

Literaturverzeichnis

- [1] J. Bardeen und W.H. Brattain. *Phys. Rev.* **74**(2), 230 (1948).
- [2] D. Kang und M.M. Atalla. Silicon-silicon dioxide field induced surface devices. In: *IRE Solid State Device Research Conference*. Pittsburgh, Carnegie Institute of Technology 1960.
- [3] G.W. Neudeck und A.K. Malhotra. *Sol. St. Electr.* **19**, 721–729 (1976).
- [4] R.A. Street. *phys. stat. sol. (a)* **166**(2), 695–705 (1998).
- [5] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. McDiarmid, C.K. Chiang und A.J. Heeger. *J.C.S. Chem. Comm.* **474**, 578 (1977).
- [6] F. Ebisawa, T. Kurokawa und S. Nara. *J. Appl. Phys.* **54**(6), 3255–3259 (1983).
- [7] A. Tsumura, H. Koezuka und T. Ando. *Appl. Phys. Lett.* **49**(18), 1210–1212 (1986).
- [8] J.H. Burroughes, C.A. Jones und R.H. Friend. *Nature* **335**(6186), 137–141 (1988).
- [9] F. Garnier, G. Horowitz, X. Peng und D. Fichou. *Adv. Mater.* **2**(12), 592–594 (1990).
- [10] T.W. Kelley, L.D. Boardman, T.D. Dunbar, D.V. Muyres, M.J. Pellerite und T.P. Smith. *J. Phys. Chem. B* **107**(24), 5877–5881 (2003).
- [11] V.C. Sundar, J. Zaumseil, V. Podzorov, E. Menard, R.L. Willett, T. Someya, M.E. Gershenson und J.A. Rogers. *Science* **303**(5664), 1644–1646 (2004).
- [12] M.M. Ling und Z. Bao. *Chem. Mater.* **16**(23), 4824–4840 (2004).
- [13] T. Kawase, S. Moriya, C.J. Newsome und T. Shimoda. *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**(6A), 3649–3658 (2005).
- [14] J. Ficker. *Stabilität und Lebensdauer polymerer Transistoren und integrierter Schaltungen*. Dissertation, Technische Universität Darmstadt 2004.
- [15] P.F. Baude, D.A. Ender, M.A. Haase, T.W. Kelley, D.V. Muyres und S.D. Theiss. *Appl. Phys. Lett.* **82**(22), 3964–3966 (2003).
- [16] T.W. Kelley, P.F. Baude, C. Gerlach, D.E. Ender, D. Muyres, M.A. Haase, D.E. Vogel und S.D. Theiss. *Chem. Mater.* **16**(23), 4413–4422 (2004).
- [17] H. Spanggaard und F. C. Krebs. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **83**(2-3), 125–146 (2004).
- [18] C.R. Newman, C.D. Frisbie, D.A. da Silva Filho, J.-L. Brédas, P.C. Ewbank und K.R. Mann. *Chem. Mater.* **16**(23), 4436–4451 (2004).

- [19] W. Brütting. *Introduction to the Physics of Organic Semiconductors*. Kapitel 1, Seite 1–14 In: W. Brütting, Herausgeber, *Physics of Organic Semiconductors*. Wiley-VCH, Weinheim 2005.
- [20] H.E. Katz, A.J. Lovinger, J. Johnson, C. Kloc, T. Siegrist, W. Li, Y.-Y. Lin und A. Dodabalapur. *Nature* **404**(6777), 478–481 (2000).
- [21] R.J. Chesterfield, J.C. McKeen, C.R. Newman, P.C. Ewbank, D.A. daSilvaFilho, J.-L. Bredas, L.L. Miller, K.R. Mann und C.D. Frisbie. *J. Phys. Chem. B* **108**(50), 19281–19292 (2004).
- [22] Patrick R. L. Malenfant, Christos D. Dimitrakopoulos, Jeffrey D. Gelorme, Laura L. Kosbar, Teresita O. Graham, Alessandro Curioni und Wanda Andreoni. *Appl. Phys. Lett.* **80**(14), 2517–2519 (2002).
- [23] B.A. Jones, M.J. Ahrens, M.-H. Yoon, A. Facchetti, T.J. Marks und M.R. Wasielewski. *Angew. Chem.* **116**(46), 6523–6526 (2004).
- [24] Y.-Y. Lin, A. Dodabalapur, R. Sarpeshkar, Z. Bao, W. Li, K. Baldwin, V. R. Raju und H. E. Katz. *Applied Physics Letters* **74**(18), 2714–2716 (1999).
- [25] B. Crone, A. Dodabalapur, Y.-Y. Lin, R.W. Filas, Z. Bao, A. LaDuca, R. Sarpeshkar, H. E. Katz und W. Li. *Nature* **403**(6769), 521–523 (2000).
- [26] C.D. Dimitrakopoulos und P.R.L. Malenfant. *Adv. Mater.* **14**(2), 99–117 (2002).
- [27] S. Kobayashi, T. Takenobu, S. Mori, A. Fujiwara und Y. Iwasa. *Appl. Phys. Lett.* **82**(25), 4581–4583 (2003).
- [28] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl und R.E. Smalley. *Nature* **318**(6042), 162–163 (1985).
- [29] W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos und D.R. Huffman. *Nature* **347**(6291), 354–358 (1990).
- [30] W. Krätschmer, K. Fostiropoulos und D.R. Huffman. *Chem. Phys. Lett.* **170**(2-3), 167–170 (1990).
- [31] M.V. Korobov und A.L. Smith. *Solubility of the Fullerenes*. Kapitel 2, Seite 53–90 In: K.M. Kadish und R.S. Ruoff, Herausgeber, *Fullerenes: Chemistry, Physics, and Technology*. John Wiley & Sons New York 2000.
- [32] A. Hirsch und M. Bettreich. *Fullerenes: Chemistry and Reactions*. Wiley-VCH Weinheim 2004.
- [33] R.C. Haddon, A.F. Hebard, M.J. Rosseinsky, D.W. Murphy, S. J. Duclos, K.B. Lyons, B. Miller, J.M. Rosamilia, R.M. Fleming, A.R. Kortan, S.H. Glarum, A.V. Makhija, A.J. Muller, R.H. Eick, S.M. Zahurak, R. Tycko, G. Dabbagh und F.A. Thiel. *Nature* **350**(6316), 320–322 (1991).
- [34] Q. Xie, E. Perez-Cordero und L. Echegoyen. *J. Am. Chem. Soc.* **114**(10), 3978–3980 (1992).
- [35] Á. Szücs, A. Loix, J.B. Nagy und L. Lamberts. *J. Electroanal. Chem.* **397**(1-2), 191–203 (1995).
- [36] Á. Szücs, A. Loix, J.B. Nagy und L. Lamberts. *Synth. Met.* **77**(1-3), 227–230 (1996).

- [37] P. Janda, T. Krieg und L. Dunsch. *Adv. Mater.* **10**(17), 1434–1438 (1998).
- [38] S. Oswald, P. Janda und L. Dunsch. *Microchim. Acta* **141**(1-2), 79–85 (2003).
- [39] R.C. Haddon, A.S. Perel, R.C. Morris, T.T.M. Palstra, A.F. Hebard und R.M. Fleming. *Appl. Phys. Lett.* **67**(1), 121–123 (1995).
- [40] R.C. Haddon. *J. Am. Chem. Soc.* **118**(12), 3041–3042 (1996).
- [41] K. Horiuchi, K. Nakada, S. Uchino, S. Hashii, A. Hashimoto, N. Aoki, Y. Ochiai und M. Shimizu. *Appl. Phys. Lett.* **81**(10), 1911–1912 (2002).
- [42] T. Kanbara, K. Shibata, S. Fujiki, Y. Kubozono, S. Kashino, T. Urisu, M. Sakai, A. Fujiwara, R. Kumashiro und K. Tanigaki. *Chem. Phys. Lett.* **379**, 223–229 (2003).
- [43] J. Yamaguchi, S. Yaginuma, M. Haemori, K. Itaka und H. Koinuma. *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**(6A), 3757–3759 (2005).
- [44] Y. Kubozono, Y. Rikiishi, K. Shibata, T. Hosokawa, S. Fujiki und H. Kitagawa. **69**, 165412 (2004).
- [45] K. Shibata, Yoshihiro Kubozono, T. Kanbara, T. Hosokawa, A. Fujiwara, Y. Ito und H. Shinohara. *Appl. Phys. Lett.* **84**(14), 2572–2574 (2004).
- [46] S. Kobayashi, S. Mori, S. Iida, H. Ando, T. Takenobu, Y. Taguchi, A. Fujiwara, A. Taninaka, H. Shinohara und Y. Iwasa. *J. Am. Chem. Soc.* **125**(27), 8116–8117 (2003).
- [47] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus und P.C. Eklund. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. Academic Press 1996.
- [48] H.W. Kroto. *Nature* **329**(6139), 529–531 (1987).
- [49] P.W. Fowler und D.E. Manolopoulos. *An Atlas of Fullerenes*. Oxford University Press 1995.
- [50] A.J. Stone und D.J. Wales. *Chem. Phys. Lett.* **128**, 501 (1986).
- [51] M. Neumann. *Synthese und Charakterisierung von neuen polymeren Fulleren[60]-Materialien*. Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen 1998.
- [52] E. Osawa. *Kagaku* **25**, 854 (1970).
- [53] J. Dettmann. *Fullerene: Die Buckyballs erobern die Chemie*. Birkhäuser Basel 1994.
- [54] D.L. Lichtenberger, K.W. Nebesny, C.D. Ray, D.R. Huffman und L.D. Lamb. *Chem. Phys. Lett.* **176**, 203 (1991).
- [55] C. Jehoulet, Y.S. Obeng, Y.T. Kim, F. Zhou und A.J. Bard. *J. Am. Chem. Soc.* **114**(11), 4237–4247 (1992).
- [56] R.C. Haddon, L.F. Schneemeyer, J.V. Waszczak, S.H. Glarum, R. Tycko, G. Dabagh, A.R. Kortan, A.J. Muller, A.M. Muijsce, M.J. Rosseinsky, S.M. Zahurak, A.V. Makhija, F.A. Thiel, K. Raghavachari, E. Cockayne und V. Elser. *Nature* **350**(6313), 46–47 (1991).
- [57] P. Rapta, A. Bartl, A. Gromov, A. Staško und L. Dunsch. *ChemPhysChem* **3**(4), 351–356 (2002).

- [58] K. Tanigaki, S. Kuroshima, J. Fujita und T.W. Ebbesen. *Appl. Phys. Lett.* **63**(17), 2351–2353 (1993).
- [59] D. Stifter und H. Sitter. *Appl. Phys. Lett.* **66**(6), 679 (1995).
- [60] P.C. Eklund, P. Zhou, K.-A. Wang, G. Dresselhaus und M.S. Dresselhaus. *J. Phys. Chem. Solids* **53**(11), 1391–1413 (1992).
- [61] A.M. Vassallo, L.S.K. Pang, P.A. Cole-Clarke und M.A. Wilson. *J. Am. Chem. Soc.* **113**(20), 7820–7821 (1991).
- [62] B. Chase, N. Herron und E. Holler. *J. Phys. Chem.* **96**(11), 4262–4266 (1992).
- [63] T. Pichler, R. Winkler und H. Kuzmany. **49**(22), 15879–15889 (1994).
- [64] K. Kamarás, S. Pekker, L. Forró und D.B. Tanner. *Chem. Phys. Lett.* **295**(4), 279–284 (1998).
- [65] M. Krause, L. Dunsch, G. Seifert, P.W. Fowler, A. Gromov, W. Krätschmer, R. Gutierrez, D. Porezage und T. Frauenheim. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **94**(16), 2287–2294 (1998).
- [66] W. Plank, T. Pichler, H. Kuzmany, O. Dubay, N. Tagmatarchis und K. Prassides. *Eur. Phys. J. B* **17**(1), 33–42 (2000).
- [67] A.M. Rao, P. Zhou, K.A. Wang, G.T. Hager, J.M. Holden, Y. Wang, W.T. Lee, X.X. Bi, P.C. Eklund, D.S. Cornett, M.A. Duncan und I.J. Amster. *Science* **259**(5097), 955–957 (1993).
- [68] F. Stepniak, P.J. Benning, D.M. Poirier und J.H. Weaver. *Phys. Rev. B* **48**(3), 1899–1906 (1993).
- [69] A.F. Hebard, M.J. Rosseinsky, R.C. Haddon, D.W. Murphy, S.H. Glarum, T.T.M. Palstra, A.P. Ramirez und A.R. Kortan. *Nature* **350**(6319), 600–601 (1991).
- [70] T.T.M. Palstra, O. Zhou, Y. Iwasa, P.E. Sulewski, R.M. Fleming und B.R. Zegarski. *Sol. State Commun.* **93**(4), 327–330 (1995).
- [71] R.M. Fleming, A.P. Ramirez, M.J. Rosseinsky, D.W. Murphy, R.C. Haddon, S.M. Zahurak und A.V. Makhija. *Nature* **352**(6338), 787–788 (1991).
- [72] K. Tanigaki, I. Hirose, T.W. Ebbesen, J.-I. Mizuki und J.-S. Tsai. *J. Phys. Chem. Solids.* **54**(12), 645–653 (1993).
- [73] V. Buntar. *Superconductivity in Fullerenes*. Kapitel 16, Seite 691–766 In: K.M. Kadish und R.S. Ruoff, Herausgeber, *Fullerenes: Chemistry, Physics, and Technology*. John Wiley & Sons New York 2000.
- [74] R.E. Haufler, J. Conceicao, L.P.F. Chibante, Y. Chai, N.E. Byrne, S. Flanagan, M.M. Haley, S.C. O'Brien, C. Pan, Z. Xiao, W.E. Billups, M.A. Ciufolini, R.H. Hauge, J.L. Margrave, L.J. Wilson, R.F. Curl und R.E. Smalley. *J. Phys. Chem.* **94**(24), 8634–8636 (1990).
- [75] D. Dubois, K.M. Kadish, S. Flanagan, R. E. Haufler, L. P. F. Chibante und L. J. Wilson. *J. Am. Chem. Soc.* **113**(11), 4364–4366 (1991).
- [76] D. Dubois, K.M. Kadish, S. Flanagan und L.J. Wilson. *J. Am. Chem. Soc.* **113**(20), 7773–7774 (1991).

- [77] Y. Ohsawa und T. Saji. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**(10), 781–782 (1992).
- [78] F. Zhou, C. Jehoulet und A.J. Bard. *J. Am. Chem. Soc.* **114**(27), 11004–11006 (1992).
- [79] L. Echegoyen, F. Diederich und L.E. Echegoyen. *Electrochemistry of Fullerenes*. Kapitel 1, Seite 1–51 In: K. Kadish und R.S. Ruoff, Herausgeber, *Fullerenes: Chemistry, Physics, and Technology*. Jon Wiley & Sons New York 2000.
- [80] D. Dubois, G. Moninot, W. Kutner, M.T. Jones und K. M. Kadish. *J. Phys. Chem.* **96**(17), 7137–7145 (1992).
- [81] K. Meerholz, P. Tschuncky und J. Heinze. *J. Electroanal. Chem.* **347**(1-2), 425–433 (1993).
- [82] C. Jehoulet, A.J. Bard und F. Wudl. *J. Am. Chem. Soc.* **113**(14), 5456–5457 (1991).
- [83] K. Tanigaki, T.W. Ebbesen, S. Saito, J. Mizuki, J.S. Tsai, Y. Kubo und S. Kuroshima. *Nature* **352**, 222 (1991).
- [84] K. Winkler, D.A. Costa und A.L. Balch. *Polish J. Chem.* **74**, 1–37 (2000).
- [85] J. Chlistunoff, D. Cliffel und A.J. Bard. *Electrochemistry of Fullerenes*. Kapitel 7, Seite 333–412 In: H.S. Nalwa, Herausgeber, *Handbook of organic conductive molecules and polymers* Band 1. Charge-Transfer Salts, Fullerenes and Photoconductors. Jon Wiley & Sons New York 1997.
- [86] J. Chlistunoff, D. Cliffel und A.J. Bard. *Thin Solid Films* **257**(2), 166–184 (1995).
- [87] R.G. Compton, R.A. Spackman, D.J. Riley, R.G. Wellington, J.C. Eklund, A.C. Fisher, M.L.H. Green, R.E. Doothwaite, A.H.H. Stephens und John Turner. *J. Electroanal. Chem.* **344**(1-2), 235–247 (1993).
- [88] B. Miller, J.M. Rosamilia, G. Dabbagh, R. Tycko, R.C. Haddon, A. J. Muller, W. Wilson, D.W. Murphy und A.F. Hebard. *J. Am. Chem. Soc.* **113**(16), 6291–6293 (1991).
- [89] F. Marken, A. Neudeck und A.M. Bond. *Cyclic Voltammetry*. Seite 51–97 In: F. Scholz, Herausgeber, *Electroanalytical Methods*. Springer-Verlag Heidelberg 2002.
- [90] T. Tatsuma, S. Kikuyama und N. Oyama. *J. Phys. Chem.* **97**(46), 12067–12072 (1993).
- [91] R.G. Compton, R.A. Spackman, R.G. Wellington, M.L.H. Green und J. Turner. *J. Electroanal. Chem.* **327**(1-2), 337–341 (1992).
- [92] A.L. Balch, D.A. Costa, W.R. Fawcett und K. Winkler. *J. Electroanal. Chem.* **427**(1-2), 137–146 (1997).
- [93] Á. Szücs, M. Tölgyesi, M. Novák, J.B. Nagy und L. Lamberts. *J. Electroanal. Chem.* **419**(1), 39–46 (1996).
- [94] Á. Szücs, A. Loix, J.B. Nagy und L. Lamberts. *J. Electroanal. Chem.* **402**(1-2), 137–148 (1996).
- [95] Á. Szücs, M. Tölgyesi, E. Szücs, J.B. Nagy und M. Novák. *J. Electroanal. Chem.* **429**(1-2), 27–35 (1997).

- [96] Á. Szücs, M. Tölgyesi, M. Csiszár, J.B. Nagy und M. Novák. *Electrochim. Acta* **44**(4), 613–621 (1998).
- [97] M. Csiszár, Á. Szücs, M. Tölgyesi, J.B. Nagy und M. Novák. *J. Electroanal. Chem.* **441**(1-2), 287–292 (1998).
- [98] Á. Szücs, M. Tölgyesi, M. Csiszár, J.B. Nagy und M. Novák. *J. Electroanal. Chem.* **442**(1-2), 59–66 (1998).
- [99] Á. Szücs. *J. Electroanal. Chem.* **505**(1-2), 159–164 (2001).
- [100] Á. Szücs, V. Budavári, J.B. Nagy und M. Novák. *J. Electroanal. Chem.* **528**(1-2), 153–158 (2002).
- [101] Á. Szücs, V. Budavári, O. Berkesi und M. Novák. *J. Electroanal. Chem.* **548**, 131–137 (2003).
- [102] Á. Szücs und M. Novák. *J. Solid State Electrochem.* **9**(5), 304–311 (2005).
- [103] O. Ermer. *Helv. Chim. Acta* **74**(6), 1339–1351 (1991).
- [104] F. Zhou, S.L. Yau, C. Jehoulet, D.A. Laude, Jr., Z. Guan und A.J. Bard. *J. Phys. Chem.* **96**(11), 4160–4162 (1992).
- [105] W. Koh, D. Dubois, W. Kutner, M.T. Jones und K.M. Kadish. *J. Phys. Chem.* **96**(11), 4163–4165 (1992).
- [106] W. Koh, D. Dubois, W. Kutner, M.T. Jones und K.M. Kadish. *J. Phys. Chem.* **97**(26), 6871–6879 (1993).
- [107] *Der Spiegel* (31), 158–160 (1993).
- [108] É. Tóth, R.D. Bolskar, A. Borel, G. González, L. Helm, A.E. Merbach, B. Sitharaman und L.J. Wilson. *J. Am. Chem. Soc.* **127**(2), 799–805 (2005).
- [109] S.H. Friedman, P.S. Ganapathi, Y. Rubin und G.L. Kenyon. *J. Med. Chem.* **41**, 2424–2429 (1998).
- [110] S.R. Wilson. *Biological Aspects of Fullerenes*. Kapitel 10, Seite 437–465 In: K.M. Kadish und R.S. Ruoff, Herausgeber, *Fullerenes: Chemistry, Physics, and Technology*. John Wiley & Sons New York 2000.
- [111] F. Pellarini, D. Pantarotto, T. Da Ros, A. Giangaspero, A. Tossi und M. Prato. *Org. Lett.* **3**, 1845–1848 (2001).
- [112] N. Tsao, T.Y. Luh, C.K. Chou, T.Y. Chang, J.J. Wu, C.C. Liu und H.Y. Lei. *J. Antimicrob. Chemother.* **49**, 641–649 (2002).
- [113] L.L. Dugan, J.K. Gabrielsen, S.P. Yu, T.S. Lin und D.W. Choi. *Neurobiol. Dis.* **3**, 129–135 (1996).
- [114] L.L. Dugan, E. Lovett, S. Cuddihy, B.-W. Ma, T.-S. Lin und D.W. Choi. *Carboxyfullerenes as Neuroprotective Antioxidants*. Kapitel 11, Seite 467–479 In: K.M. Kadish und R.S. Ruoff, Herausgeber, *Fullerenes: Chemistry, Physics, and Technology*. John Wiley & Sons New York 2000.
- [115] Y.L. Huang, C.K. Shen, T.Y. Luh, H.C. Yang, K.C. Hwang und C.K. Chou. *Eur. J. Biochem.* **254**, 38–43 (1998).

- [116] Y. Tabata, Y. Murakami und Y. Ikada. *Jpn. J. Cancer Res.* **88**, 1108–1116 (1997).
- [117] Y. Tabata, Y. Murakami und Y. Ikada. *Fullerene Sci. Technol.* **5**, 989–1007 (1997).
- [118] A.J. Mozer und N.S. Sariciftci. *C. R. Chimie* **9**, 568–577 (2006).
- [119] A. Cravino und N.S. Sariciftci. *J. Mater. Chem.* **12**(7), 1931–1943 (2002).
- [120] A. Cravino und N.S. Sariciftci. *Nat. Mater.* **2**(6), 360–361 (2003).
- [121] S.Z. El Abedin und F. Endres. *ChemPhysChem* **7**(1), 58–61 (2006).
- [122] J. Zhang und A.M. Bond. *Analyst* **130**(8), 1132–1147 (2005).
- [123] P. Wasserscheid und W. Keim. *Angew. Chem.* **112**(21), 3926–3945 (2000).
- [124] H.L. Chum, V.R. Koch, L.L. Miller und R.A. Osteryoung. *J. Am. Chem. Soc.* **97**(11), 3264–3265 (1975).
- [125] J.S. Wilkes, J.A. Levisky, R.A. Wilson und C.L. Hussey. *Inorg. Chem.* **21**(3), 1263–1264 (1982).
- [126] R.J. Gale, B. Gilbert und R.A. Osteryoung. *Inorg. Chem.* **17**(10), 2728–2729 (1978).
- [127] C.L. Hussey, L.A. King und J.S. Wilkes. *J. Electroanal. Chem.* **102**(3), 321–332 (1979).
- [128] J. Robinson und R.A. Osteryoung. *J. Am. Chem. Soc.* **101**(2), 323–327 (1979).
- [129] J.S. Wilkes. *Introduction*. Seite 1–6 In: P. Wasserscheid und T. Welton, Herausgeber, *Ionic Liquids in Synthesis*. Wiley-VCH Verlag Weinheim 2003.
- [130] T.B. Scheffler, C.L. Hussey, K.R. Seddon, C.M. Kear und P.D. Armitage. *Inorg. Chem.* **22**(15), 2099–2100 (1983).
- [131] T.M. Laher und C.L. Hussey. *Inorg. Chem.* **22**(22), 3247–3251 (1983).
- [132] T.B. Scheffler und C.L. Hussey. *Inorg. Chem.* **23**(13), 1926–1932 (1984).
- [133] P.B. Hitchcock, T.J. Mohammed, K.R. Seddon, J.A. Zora, C.L. Hussey und E.H. Ward. *Inorg. Chim. Acta* **113**(2), L25–L26 (1986).
- [134] D. Appleby, C.L. Hussey, K.R. Seddon und J.E. Turp. *Nature* **323**(6089), 614 – 616 (1986).
- [135] A.J. Dent, K.R. Seddon und T. Welton. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (4), 315–316 (1990).
- [136] J.S. Wilkes und M.J. Zaworotko. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**(13), 965–967 (1992).
- [137] Y. Chauvin, L. Mußmann und H. Olivier. *Angew. Chem.* **107**(23-24), 2941–2943 (1995).
- [138] P. Wasserscheid und T. Welton, Herausgeber. *Ionic Liquids in Synthesis*. Wiley-VCH Verlag Weinheim 2003.
- [139] M.C. Buzzeo, R.G. Evans und R.G. Compton. *ChemPhysChem* **5**(8), 1106–1120 (2004).
- [140] L. Kavan und L. Dunsch. *ChemPhysChem* **4**(9), 944–950 (2003).
- [141] L. Kavan und L. Dunsch. *Nano Lett.* **3**(7), 969–972 (2003).

- [142] L. Kavan, L. Dunsch und H. Kataura. *Carbon* **42**(5-6), 1011–1019 (2004).
- [143] M. Kalbáč, L. Kavan, M. Zukalová und L. Dunsch. *Adv. Funct. Mater.* **15**(3), 418–426 (2005).
- [144] L. Kavan, M. Kalbáč, M. Zukalová und L. Dunsch. *Carbon* **44**(1), 99–106 (2006).
- [145] M. Pope, H.P. Kallmann und P. Magnante. *J. Chem. Phys.* **38**(8), 2042–2043 (1963).
- [146] W. Helfrich und W.G. Schneider. *Phys. Rev. Lett.* **14**(7), 229–231 (1965).
- [147] E.A. Silins. *Organic Molecular Crystals: Their Electronic States*. Springer Series in Solid-State Sciences. Springer Verlag, Heidelberg 1980.
- [148] M. Pope und C.E. Swenberg. *Electronic Processes in Organic Crystals*. Clarendon Press, Oxford 1982.
- [149] C.K. Chiang, C.R. Fincher, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau und A.G. MacDiarmid. *Phys. Rev. Lett.* (1977).
- [150] C.W. Tang. *Appl. Phys. Lett.* **48**(2), 183–185 (1986).
- [151] H. Koezuka, A. Tsumura und T. Ando. *Synth. Met.* **18**(1-3), 699–704 (1987).
- [152] G. Horowitz, D. Fichou, X. Peng, Z. Xu und F. Garnier. *Sol. State Commun.* **72**(4), 381–384 (1989).
- [153] C.W. Tang und S.A. VanSlyke. *Appl. Phys. Lett.* **51**(12), 913–915 (1987).
- [154] C.W. Tang, S.A. VanSlyke und C.H. Chen. *J. Appl. Phys.* **65**(9), 3610–3616 (1989).
- [155] J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burns und A.B. Holmes. *Nature* **347**(6293), 539–541 (1990).
- [156] D. Braun und A.J. Heeger. *Appl. Phys. Lett.* **58**(18), 1982–1984 (1991).
- [157] J.K. Borchardt. *Mater. Today* **7**(9), 42–46 (2004).
- [158] J. Jang. *Mater. Today* **9**(4), 46–52 (2006).
- [159] A. Dodabalapur, Z. Bao, A. Makhija, J.G. Laquindanum, V.R. Raju, Y. Feng, H.E. Katz und J. Rogers. *Appl. Phys. Lett.* **73**(2), 142–144 (1998).
- [160] G.H. Gelinck, H.E.A. Huitema, E. van Veenendaal, E. Cantatore, L. Schrijnemakers, J.B.P.H. van der Putten, T.C.T. Geuns, M. Beenhakkers, J.B. Giesbers, B.-H. Huisman, E.J. Meijer, E.M. Benito, F.J. Touwslager, A.W. Marsman, B.J.E. van Rens und D. M. de Leeuw. *Nat. Mater.* **3**(2), 106–110 (2004).
- [161] C. Reese, M. Roberts, M.-M. Ling und Z. Bao. *Mater. Today* **7**(9), 20–27 (2004).
- [162] E. Reichmanis, H. Katz, C. Kloc und A. Maliakal. *Bell Labs Techn. J.* **10**(3), 87–105 (2005).
- [163] L.B. Roberson, J. Kowalik, L.M. Tolbert, C. Kloc, R. Zeis, X. Chi, R. Fleming und C. Wilkins. *J. Am. Chem. Soc.* **127**(9), 3069–3075 (2005).
- [164] N. Stingelin-Stutzmann, E. Smits, H. Wondergem, C. Tanase, P. Blom, P. Smith und D. de Leeuw. *Nat. Mater.* **4**(8), 601–606 (2005).
- [165] A. Dodabalapur, L. Torsi und H.E. Katz. *Science* **268**, 270 (1995).

- [166] J.A. Merlo und C. Daniel Frisbie. *J. Polym. Sci. B, Polym. Phys.* **41**(21), 2674–2680 (2003).
- [167] A. Dodabalapur. *Mater. Today* **9**(4), 24–30 (2006).
- [168] I.G. Hill und A. Kahn. Interface electronic properties of organic molecular semiconductors. In: Z.H. Kafafi, Herausgeber, *Proc. SPIE* Band 3476 Seite 168–177. SPIE 1998.
- [169] R. Zeis, T. Siegrist und Ch. Kloc. **86**(2), 022103 (2005).
- [170] J.A. Letizia, A. Facchetti, C.L. Stern, M.A. Ratner und T.J. Marks. *J. Am. Chem. Soc.* **127**(39), 13476–13477 (2005).
- [171] Z. Bao, A.J. Lovinger und J. Brown. *J. Am. Chem. Soc.* **120**(1), 207–208 (1998).
- [172] M.-H. Yoon, S.A. DiBenedetto, A. Facchetti und T.J. Marks. *J. Am. Chem. Soc.* **127**(5), 1348–1349 (2005).
- [173] Y. Matsuoka, N. Inami, E. Shikoh und A. Fujiwara. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **6**, 427–430 (2005).
- [174] J.N. Haddock, X. Zhang, B. Dörmann und B. Kippelen. *Org. Electr.* **6**, 182–187 (2005).
- [175] Th.B. Singh, N. Marjanovic, G.J. Matt, S. Günes, N.S. Sariciftci, A. Moutagne Ramil, A. Andreev, H. Sitter, R. Schwödiauer und S. Bauer. *Org. Electron.* **6**, 105–110 (2005).
- [176] H.E. Katz. *Chem. Mater.* **16**(23), 4748–4756 (2004).
- [177] H. Sirringhaus. *Adv. Mater.* **17**, 2411–2425 (2005).
- [178] J. Veres, S. Ogier, G. Lloyd und D. de Leeuw. *Chem. Mater.* **16**(23), 4543–4555 (2004).
- [179] J. Lewis. *Mater. Today* **9**, 38–45 (2006).
- [180] J. Ficker, A. Ullmann, W. Fix, H. Rost und W. Clemens. *J. Appl. Phys.* **94**(4), 2638–2641 (2003).
- [181] S. Scheinert, G. Paasch, S. Pohlmann, H.-H. Hörhold und R. Stockmann. *Sol. St. Electron.* **44**(5), 845–853 (2000).
- [182] S. Scheinert und G. Paasch. *phys. stat. sol. (a)* **201**(6), 1263–1301 (2004).
- [183] J. Paloheimo, H. Isotalo, J. Kastner und H. Kuzmany. *Synth. Met.* **56**(2-3), 3185–3190 (1993).
- [184] J. Kastner, J. Paloheimo und H. Kuzmany. Proceedings of the international winterschool on electronic properties of novel materials, kirchberg, tirol, march 6-13, 1993. In: H. Kuzmany, M. Mehring und J. Fink, Herausgeber, *Electronic Properties of Fullerenes* Nummer 117 in Springer Series in Solid-State Sciences. Springer, New York 1993.
- [185] C.P. Jarrett, K. Pichler, R. Newbould und R.H. Friend. *Synth. Met.* **77**(1-3), 35–38 (1996).

- [186] T. Shimada, T. Suetsugu, T. Miyadera, Y. Yamamoto, A. Koma, K. Saiki und K. Kudo. *Appl. Phys. Lett.* **84**(13), 2439–2441 (2004).
- [187] N. Hiroshiba, K. Tanigaki, R. Kumashiro, H. Ohashi, T. Wakahara und T. Akasaka. *Chem. Phys. Lett.* **400**, 235–238 (2004).
- [188] A. Taponnier, I. Biaggio und P. Günter. *Appl. Phys. Lett.* **86**(11), 112114 (2005).
- [189] T. Lindner, G. Paasch und S. Scheinert. *J. Mater. Res.* **19**(7), 2014–2027 (2004).
- [190] Y. Kubozono, T. Nagano, Y. Haruyama, E. Kuwahara, T. Takayanagi, K. Ochi und A. Fujiwara. *Appl. Phys. Lett.* **87**(14), 143506 (2005).
- [191] K. Hoshimono, S. Fujimori, S. Fujita und S. Fujita. *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, L1070–L1073 (1993).
- [192] T. Nagano, H. Sugiyama, E. Kuwahara, R. Watanabe, H. Kusai, Y. Kashino und Y. Kubozono. *Appl. Phys. Lett.* **87**(2), 023501 (2005).
- [193] R. Kumashiro, K. Tanigaki, H. Ohashi, N. Tagmatarchis, H. Kato, H. Shinohara, T. Akasaka, K. Kato, S. Aoyagi, S. Kimura und M. Takata. *Appl. Phys. Lett.* **84**(12), 2154–2156 (2004).
- [194] Kenichi Ogawa, Tomohiro Kato, Asato Ikegami, Hajime Tsuji, Nobuyuki Aoki, Yuichi Ochiai und Jonathan P. Bird. *Appl. Phys. Lett.* **88**(11), 112109 (2006).
- [195] T.D. Anthopoulos, C. Tanase, S. Stayesh, E.J. Meijer, J.C. Hummelen, P.W.M Blom und D.M. de Leeuw. *Adv. Mater.* **16**(23–24), 2174–2179 (2004).
- [196] R.M. Fleming, A.R. Kortan, B. Hessen, T. Siegrist, F. A. Thiel, P. Marsh, R.C. Haddon, R. Tycko, G. Dabbagh, M.L. Kaplan und A.M. Mujsce. **44**(2), 888–891 (1991).
- [197] J.M. Hawkins, S. Loren, A. Meyer und R. Nunlist. *J. Am. Chem. Soc.* **113**(20), 7770–7771 (1991).
- [198] S.M. Gorun, K.M. Creegan, R.D. Sherwood, D.M. Cox, V.W. Day, C.S. Day, R.M. Upton und C.E. Briant. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (21), 1556–1558 (1991).
- [199] J.M. Hawkins, T.A. Lewis, S.D. Loren, A. Meyer, J.R. Heath, R.J. Saykally und F.J. Hollander. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (11), 775 (1991).
- [200] K. Kikuchi, S. Suzuki, K. Saito, H. Shiromaru, I. Ikemoto, Y. Achiba, A.A. Zakhidov, A. Ugawa, K. Imaeda, H. Inokuchi und K. Yakushi. *Physica C* **185-189**(1), 415–416 (1991).
- [201] W. Krakow, N.M. Rivera, R.A. Roy, R.S. Ruoff und J.J. Cuomo. *Appl. Phys. A* **56**, 185 (1993).
- [202] A. Touzik, H. Hermann, P. Janda, L. Dunsch und K. Wetzig. *Europhys. Lett.* **60**(3), 411–417 (2002).
- [203] J. Fujita, S. Kuroshima, T. Satoh, J.S. Tsai, T.W. Ebbesen und K. Tanigaki. *Appl. Phys. Lett.* **63**(7), 1008–1010 (1993).
- [204] Y. Kim, L. Jiang, T. Iyoda, K. Hashimoto und A. Fujishima. *Appl. Surf. Sci.* **130-132**, 602–609 (1998).
- [205] Y.Z. Li, M. Chander, J.C. Patrin, J.H. Weaver, L.P.F. Chibante und R.E. Smalley. *Science* **253**, 429 (1991).

- [206] D. Stifter und H. Sitter. *Fullerene Science & Technology* **4**(2), 277–295 (1996).
- [207] H. Sitter und T. Nguyen Manh. *Cryst. Res. Technol.* **34**(5-6), 605–614 (1999).
- [208] M. Haluška und H. Kuzmany. Atomic force microscopy analysis of nucleation and diffusion of C₆₀ on hot substrates. In: H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring und S. Roth, Herausgeber, *Electronic Properties of Novel Materials – Science and Technology of Molecular Nanostructures*. Band 486 von *AIP Conference Proceedings* Seite 24–27. American Institute of Physics 1999.
- [209] A. Fartash. *Thin Solid Films* **323**(1-2), 296–303 (1998).
- [210] A. F. Hebard, R. C. Haddon, R. M. Fleming und A. R. Kortan. *Phys. Rev. Lett.* **59**(17), 2109–2111 (1991).
- [211] A.F. Hebard, O. Zhou, Q. Zhong, R.M. Fleming und R.C. Haddon. *Thin Solid Films* **257**, 147–153 (1995).
- [212] D. E. Luzzi, J. E. Fischer, X. Q. Wang, D. A. Ricketts-Foot, A. R. McGhie und W. J. Romanow. *J. Mater. Res.* **7**(2), 335–340 (1992).
- [213] P.W. Stephens, L. Mihaly, P.L. Lee, R.L. Whetten, S.M. Huang, R. Kaner, F. Diederich und K. Holczer. *Nature* **351**, 632 (1995).
- [214] M. Krause, D. Deutsch, L. Dunsch, P. Janda und L. Kavan. *Fullerenes, Nanotubes Carbon Nanostructures* **13**(Suppl. 1), 159–166 (2005).
- [215] Y. Wang, J.M. Holden, X.-X. Bi und P.C. Eklund. *Chem. Phys. Lett.* **217**(4), 413–417 (1994).
- [216] V.A. Davydov, L.S. Kashevarova, A.V. Rakhmanina, V.M. Senyavin, R. Céolin, H. Szwarc, H. Allouchi und V. Agafonov. **61**(18), 11936–11945 (2000).
- [217] M. Krause, D. Deutsch, P. Janda, L. Kavan und L. Dunsch. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3179–3184 (2005).
- [218] Q. Xie, F. Arias und L. Echegoyen. *J. Am. Chem. Soc.* **115**(21), 9818–9819 (1993).
- [219] T. Suzuki, Y. Maruyama, T. Akasaka, W. Ando, K. Kobayashi und S. Nagase. *J. Am. Chem. Soc.* **116**(4), 1359–1363 (1994).
- [220] T.L. Amyes, S.T. Diver, J.P. Richard, F.M. Rivas und K. Toth. *J. Am. Chem. Soc.* **126**(13), 4366–4374 (2004).
- [221] J. Dupont und J. Spencer. *Angew. Chem.* **116**(40), 5408–5409 (2004).
- [222] R.G. Compton. Private Mitteilung Dresden, Feb. 2005.
- [223] Z. Stojek. *The Electrical Double Layer and Its Structure*. Seite 3–8 In: F. Scholz, Herausgeber, *Electroanalytical Methods*. Springer-Verlag Heidelberg 2002.
- [224] P.H. Beton, A.W. Dunn und P. Moriarty. *APL* **67**(8), 1075–1077 (1995).
- [225] H. Günzler und H. Böck. *IR-Spektroskopie*. 2. Auflage. Verlag Chemie, Weinheim 1983.
- [226] D. Lin-Vien, N.B. Colthup, W.G. Fateley und J.G. Grasselli. *The Handbook of Infra-red and Raman characteristic Frequencies of Organic Molecules*. Academic Press, San Diego 1991.

- [227] B. Schrader, Herausgeber. *Infrared and Raman Spectroscopy*. Verlag Chemie, Weinheim 1995.
- [228] S.T. Handy und M. Okello. *J. Org. Chem.* **70**(5), 1915–1918 (2005).
- [229] B. Ma, A.M. Milton und Y.-P. Sun. *Chem. Phys. Lett.* **288**(5-6), 854–860 (1998).
- [230] A. Popov. Private Mitteilung Dresden, Juli 2006.
- [231] N.B. Colthup, L.H. Daly und S.E. Wiberley. *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*. Academic Press, New York 1964.
- [232] T. Suzuki, Q. Li, K.C. Khemani, F. Wudl und Ö. Almarsson. *Science* **254**, 1186–1188 (1991).
- [233] M. Prato, Q. Li, F. Wudl und V. Lucchini. *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 1148–1150 (1993).
- [234] Y. Li, H. Li, X. Jia, J. Hao und W. Liu. *Carbon* **44**, 894–899 (2006).
- [235] P. Damlin, C. Kvarnström und A. Ivaska. *J. Electroanal. Chem.* **590**, 190–197 (2006).
- [236] E. Frankevich, Y. Maruyama und H. Ogata. *Chem. Phys. Lett.* **214**(1), 39–44 (1993).
- [237] N. Iwata, A. Kinjo, H. Okuyama und H. Yamamoto. *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**(1B), 617–620 (2005).
- [238] A. Matsumoto, R. Onoki, K. Ueno, S. Ikeda und K. Saiki. *Chem. Lett.* **35**(4), 354–355 (2006).
- [239] E. Jähne. Private Mitteilung TU Dresden, 2004.
- [240] D. Appelhans, D. Ferse, H.-J.P. Adler, W. Plieth, A. Fikus, K. Grundke, F.-J. Schmitt, T. Bayer und B. Adolphi. *Colloid. Surface. A* **161**(3), 203–212 (2000).
- [241] R.S. Ruoff, D.S. Tse, R. Malhotra und D.C. Lorents. *J. Phys. Chem.* **97**(13), 3379–3383 (1993).
- [242] N. Sivaraman, R. Dhamodaran, I. Kaliappan, T.G. Srinivasan, P.R. Vasudeva Rao und C.K. Mathews. *J. Org. Chem.* **57**(22), 6077–6079 (1992).
- [243] B. Pevzner, A. F. Hebard und M. S. Dresselhaus. *Phys. Rev. B* (1997).
- [244] A. Hamed, Y. Y. Sun, Y. K. Tao, R. L. Meng und P. H. Hor. *Phys. Rev. B* (1993).
- [245] R. Könenkamp, G. Priebe und B. Pietzak. *Phys. Rev. B* (1999).
- [246] R.S. Alwitt. *J. Electrochem. Soc.* (1987).
- [247] S. Scheinert und G. Paasch. *Fabrication and Analysis of Polymer Field-effect Transistors*. Kapitel 13, Seite 343–392 In: W. Brütting, Herausgeber, *Physics of Organic Semiconductors*. Wiley-VCH 2005.
- [248] P.J. Brown, H. Sirringhaus, M. Harrison, M. Shkunov und R.H. Friend. *Phys. Rev. B* (2001).
- [249] G. Horowitz und P. Delannoy. *J. Appl. Phys.* **70**(1), 469–475 (1991).
- [250] Y.S. Yang, S.H. Kim, J.-I. Lee, H. Y. Chu, L.-M. Do, H. Lee, J. Oh, T. Zyung, M.K. Ryu und M.S. Jang. *Appl. Phys. Lett.* **80**(9), 1595–1597 (2002).
- [251] Ch. Pannemann, T. Diekmann und U. Hilleringmann. *Microelectron. Eng.* **67-68**, 845–852 (2003).

- [252] H. Ohashi, K. Tanigaki, R. Kumashiro, S. Sugihara, S. Hiroshiba, S. Kimura, K. Kato und M.i Takata. *Appl. Phys. Lett.* **84**(4), 520–522 (2004).
- [253] Th. Lindner. *Organische Feldeffekt-Transistoren: Modellierung und Simulation*. Dissertation, TU Dresden 2005.
- [254] K. Horiuchi, S. Uchino, S. Hashii, A. Hashimoto, T. Kato, T. Sasaki, N.i Aoki und Y.i Ochiai. *Appl. Phys. Lett.* **85**(11), 1987–1989 (2004).
- [255] E. Jaehne, D. Ferse, H.-J.P. Adler, K. Ramya, I.K. Varma, M. Wolter, N. Hebestreit und W. Plieth. *Macromol. Symp.* **164**(1), 133–143 (2001).
- [256] K.R. Seddon, A. Stark und M.-J. Torres. *Pure Appl. Chem.* **72**(12), 2275–2287 (2000).
- [257] U. Schröder, J.D. Wadhawan, R.G. Compton, F. Marken, P.A.Z. Suarez, C.S. Consorti, R.F. de Souza und J. Dupont. *New J. Chem.* **24**, 1009–1015 (2000).
- [258] Matthias Otto. *Analytische Chemie*. 2. Auflage. Wiley-VCH 2000.
- [259] J. Fuller, R.T. Carlin und R.A. Osteryoung. *J. Electrochem. Soc.* **144**(11), 3881–3886 (1997).
- [260] J.E.B. Randles. *Trans. Faraday Soc.* **44**, 327 (1948).
- [261] A. Ševčic. *Collect. Czech. Chem. Comm.* **13**, 349 (1948).
- [262] R.S. Nicholson und I. Shain. *Anal. Chem.* **36**, 706 (1964).
- [263] A.J. Bard und L.R. Faulkner. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons 1980.
- [264] F. Scholz, Herausgeber. *Electroanalytical Methods*. Springer 2002.
- [265] G. Binnig und H. Rohrer. *Helv. Phys. Acta* **55**, 726–735 (1982).
- [266] E. Meyer, H.J. Hug und R. Bennewitz. *Scanning Probe Microscopy*. Advanced Texts in Physics. Springer Verlag Heidelberg 2004.
- [267] G. Binnig, C.F. Quate und Ch. Gerber. *Phys. Rev. Lett.* **56**(9), 930–933 (1986).
- [268] J. Menéndez und J.B. Page. *Vibrational Spectroscopy of C₆₀*. Seite 27–95 In: M. Cardona und G.Güntherodt, Herausgeber, *Light Scattering in Solids VIII: Fullerenes, Semiconductor Surfaces and Coherent Phonons*. Band 76 von *Topics in Applied Physics*. Springer Verlag Heidelberg 2000.
- [269] L. Kavan, P. Janda, M. Krause, F. Ziegs und L. Dunsch. Unveröffentlichtes Manuskript.
- [270] Ch. Pannemann und U. Hilleringmann. Persönliche Mitteilung 2004.
- [271] U. Büttner. Steuerungssoftware HP4140B, IFW Dresden 2003.
- [272] Hewlett-Packard Company. *HP 4140B paMeter/DC Voltage Source Operation and Service Manual* 1997.

Im Rahmen der Arbeit entstandene Publikationen

Artikel

M. Krause, D. Deutsch, P. Janda, L. Kavan und L. Dunsch: Electrochemical nanostructuring of fullerene films - spectroscopic evidence for C₆₀ polymer formation and hydrogenation. *Physical Chemistry Chemical Physics (PCCP)*, **7** (17), 2005, 3179-3184

M. Krause, D. Deutsch, P. Janda, L. Kavan und L. Dunsch: Raman spectroelectrochemistry of ordered C₆₀ fullerene layers. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, **13** (suppl.1), 2005, 159-166

D. Deutsch, J. Tarábek, M. Krause, P. Janda und L. Dunsch: Nanostructuring of C₆₀ fullerene thin films. *Carbon*, **42** (5-6), 2004, 1137-1141

Vorträge

D. Deutsch: *Elektrochemische Nanostrukturierung geordneter Fullerenschichten in ionischen Flüssigkeiten*. Umweltkolloquium der Hochschule für Technik und Wirtschaft Dresden, 23. November 2006.

D. Deutsch, M. Krause und L. Dunsch: *Ordered fullerene layers in field-effect transistors*. 5. Tag der Fullerene, Rathen, 03. - 05. November 2005.

L. Dunsch, D. Deutsch, P. Janda und M. Krause: *Electrochemistry and Spectroelectrochemistry of Fullerene Clusters*. 207th Meeting of The Electrochemical Society, Quebec City, 15-20. Mai 2005.

L. Dunsch, D. Deutsch, P. Janda, M. Krause, M. Kalbác und L. Kavan: *In situ Spectroelectrochemistry of C₆₀ in Ordered Layers: Fullerene Crystals and Peapods*. 207th Meeting of The Electrochemical Society, Quebec City, 15.-20. Mai 2005.

M. Krause, D. Deutsch und L. Dunsch: *Raman spectroelectrochemistry of C₆₀ fullerene layers*. 83. International Bunsen Discussion Meeting „In situ Spectroelectrochemistry“, Dresden, 24.-27. Oktober 2004.

M. Krause, D. Deutsch, P. Janda, L. Kavan und L. Dunsch: *Raman spectroelectrochemistry of ordered C₆₀ fullerene layers*. E-MRS 2004 Spring Meeting, Strasbourg, 24.-28. Mai 2004.

D. Deutsch, M. Krause und L. Dunsch: *Nanostrukturierte Fullerenschichten für organische FETs*. Bunsentagung, Dresden, 20.-22. Mai 2004.

L. Dunsch, M. Krause, K. Kojucharow und D. Deutsch: *Charge Transfer at Ordered Fullerene Layers in Ionic Liquids as Studied by in Situ Spectroelectrochemistry*. 205th Meeting of The Electrochemical Society, San Antonio, 9.-14. Mai 2004.

Poster

D. Deutsch, M. Krause und L. Dunsch: *Electrochemistry of C₆₀ layers for organic devices*. 83. International Bunsen Discussion Meeting „In situ Spectroelectrochemistry“, Dresden, 24.-27. Oktober 2004.

M. Krause, D. Deutsch und L. Dunsch: *Spectroelectrochemistry of fullerene films*. Bunsen-tagung, Dresden, 20.-22. Mai 2004.

D. Deutsch, M. Krause und L. Dunsch: *Nanostrukturierte Fullerschichten für organische FETs*. 87. Bunsenkolloquium „Organic solid state electrochemistry“, Golm, 31. März 2004.

D. Deutsch, J. Tarábek, M. Krause, P. Janda und L. Dunsch: *Nanostructuring of C₆₀ (Fullerene) thin films*. E-MRS 2003 Spring Meeting, Strasbourg, 10.-13. Juni 2003.

Jahresberichte

D. Deutsch und L. Dunsch: *Fullerene transistors with high on/off ratio*. IFW Dresden, Annual Report (2005), 63.

D. Deutsch, M. Krause und L. Dunsch: *Fullerene Layers for Organic Devices*. IFW Dresden, Annual Report (2004), 59.

Danksagung

Meinem Doktorvater, Prof. Dr. Lothar Dunsch, möchte ich für die Überlassung des Themas und seine ständige Bereitschaft zu fachlichen Diskussionen danken.

Prof. Dr. Waldfried Plieth (TU Dresden) und Prof. Dr. Jürgen Schmelzer (HTW Dresden) danke ich für die Bereitschaft, diese Arbeit seitens der TU Dresden bzw. der HTW Dresden (FH) zu betreuen und für die Übernahme der Gutachtertätigkeit.

Mein ganz besonderer Dank gilt Dr. Matthias Krause (vorm. IFW Dresden, FZ Dresden-Rossendorf) für die Hilfe bei der Durchführung der Experimente, die zahlreichen Anregungen und Anleitungen und die kritische Diskussion der spektroskopischen Ergebnisse.

Prof. Dr. Gernot Paasch (IFW Dresden) möchte ich für die Diskussionen und Hilfestellungen zu den Feldeffekt-Transistoren danken. Dr. Susanne Scheinert und Ingo Hörselmann (beide TU Ilmenau) danke ich für die Bereitstellung der Silizium-Transistorstrukturen und die Unterstützung bei den Experimenten am ZMN der TU Ilmenau.

Prof. Dr. Ladislav Kavan (Heyrovský-Institut Prag), Dr. Peter Rapta (STU Bratislava) und Dr. Alexey Popov (MSU Moskau) möchte ich für die vielen wissenschaftlichen Diskussionen zu den elektrochemischen und spektroskopischen Ergebnissen danken. Dr. Pavel Janda (Heyrovský-Institut Prag) danke ich für die Einführung in die Rastersondenmikroskopie.

Ulrike Fiedler und Rainer Kaltoven (IFW Dresden) sei für die zahlreichen Experimente zur Schichtabscheidung gedankt. Dr. Evelyn Jähne (TU Dresden) danke ich für die Synthese und Überlassung der Trichlorsilan-Haftvermittler.

Desweiteren gilt mein Dank allen heutigen und ehemaligen Mitarbeitern der Abteilung Elektrochemie und leitfähige Polymere des IFW Dresden, insbesondere Constanze Kojucharow, Dirk Faulhaber, Dr. Jan Tarábek, Heidi Zöllner, Frank Ziegs, Brunhild Schandert, Uwe Büttner, Dr. Martin Kalbač und Dr. Andreas Petr für die zahlreiche Hilfe und für die Durchführung von Experimenten.

Marco Steinert und Christine Singer danke ich für das unermüdliche Korrekturlesen. Dr. Sven Kiele war eine große Hilfe bei allen L^AT_EX-Fragen.

Allen Mitdoktoranden und Postdoktoranden des IFW, insbesondere Marco Steinert, Dr. Sven Kiele, Dr. Dirk Rohde, Dr. Ewa Borowiak-Palen, Dr. Hidetsugu Shiozawa, Dr. Alexander Grüneis, Mandy Grobosch, Dr. Jan Tarábek: Danke für die tolle Atmosphäre.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Meinen Eltern und Großeltern sei für ihre Unterstützung gedankt. Ihr seid ein großer Rückhalt in allen Lebenslagen.

Ein ganz besonderes Dankeschön gilt meiner Freundin Karina, die mich auch in den schwierigen Phasen immer wieder aufgebaut und motiviert hat.

Erklärung

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des Schwerpunktprogramms „Organische Feldeffekt-Transistoren: strukturelle und dynamische Eigenschaften“ der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt. Sie entstand in der Zeit von November 2002 bis Dezember 2005 während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden (IFW) in der Abteilung Elektrochemie und leitfähige Polymere unter der wissenschaftlichen Betreuung von Prof. Dr. rer. nat. habil. Lothar Dunsch.

Es haben zuvor keine erfolglosen Promotionsversuche stattgefunden.

Ich erkenne die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der TU Dresden vom 16. April 2003 an.

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Dresden, 05.06.2007